

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

OPTIMIZACIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN EL WATER
GAS SHIFT REACTOR DE UNA CENTRAL TÉRMICA DE
GASIFICACIÓN INTEGRADA

Autor: PABLO BENAVIDES LÓPEZ

Tutor: DR. JAVIER VILLA BRIONGOS

Leganés, marzo de 2015

Agradecimientos

De entrada, me gustaría dar las gracias a mis padres Ascensión y José Ramón, y a mi hermana Guiomar, por apoyarme de manera incondicional en todos los objetivos que me he propuesto, por estar conmigo en los momentos más complicados y por enseñarme a luchar por lo que uno quiere en esta vida.

A mis amigos de la universidad, por la gran ayuda que han supuesto, para conseguir llegar a este momento tan deseado, y en especial a Fernando y Julián, ya que han sido el apoyo más importante que he tenido a lo largo de mi periodo universitario.

A todos mis amigos del mundo de la natación, a Fer y a Paola, por ser entre otras cosas, mi escape a la vida rutinaria, y por todas las experiencias inolvidables vividas con ellos. Sin ellos, no sería la misma persona.

Por último quisiera dar las gracias a mi tutor, Javier, por toda la ayuda y conocimientos prestados desde su experiencia y formación a lo largo del desarrollo del proyecto. Ha sido un placer trabajar contigo.

GRACIAS A TODOS.

ÍNDICE

Resumen	-7-
1. Introducción y objetivos	-8-
2. Tecnología IGCC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado)	-10-
2.1. Centrales IGCC	-10-
2.1.1. Fundamentos de la tecnología	-10-
2.1.2. Central térmica ELCOGAS	-12-
2.2 Fraccionamiento del aire y materia prima	-13-
2.2.1. Unidad de fraccionamiento del aire	-13-
2.2.2. Materia prima	-14-
2.3. Gasificación	-15-
2.3.1. Fundamentos cinéticos	-15-
2.3.2. Tipos de gasificadores	-16-
2.3.3. Gasificador PRENFLO™ de ELCOGAS	-17-
2.4. Ciclo combinado	-18-
2.4.1. Fundamentos del ciclo combinado	-18-
2.4.2. Ventajas del ciclo combinado	-19-
2.5. ESTADO DEL ARTE	-20-
2.5.1. España	-20-
2.5.2. Europa	-22-
3. Producción y captura de H₂ y CO₂ en IGCC	-23-
3.1. Water Gas Shift Reactor (WGSR)	-24-

3.1.1. Conversión de CO a CO ₂	-24-
3.1.2. Shift ácido y dulce	-26-
3.2. Captura de CO ₂	-27-
3.2.1. Tipos de Captura de CO ₂	-27-
3.2.2. Tipos de captura de CO ₂ en Pre-combustión	-29-
3.3. Pressure swing Adsorption (PSA)	-31-
3.3.1. Procesos de adsorción	-31-
3.4. Ventajas y desventajas de la tecnología IGCC	-32-
3.5. Estado del arte	-33-
3.5.1. España	-34-
3.5.2. Europa	-34-
4. Industria del Hidrógeno	-36-
4.1. Ventajas y desventajas del H ₂ como combustible	-36-
4.2. Métodos de producción de hidrógeno	-38-
4.3. Aplicaciones industriales del hidrógeno	-39-
4.3.1. Hidrógeno en la industria química	-39-
4.3.2. Hidrógeno en la generación de energía	-40-
4.3.3. Hidrógeno en la industria metalúrgica	-41-
4.3.4. Otras aplicaciones del hidrógeno	-41-
4.4. Resultados	-42-
5. Tecnología del Water Gas Shift Reactor (WGSR)	-43-
5.1. Integración del Water Gas Shift Reactor (WGSR) en centrales IGCC	-43-
5.2. Tipos de reactores ideales	-45-
5.2.1. Dinámica de flujo	-46-

5.2.2. Fases presentes en la reacción	-46-
5.2.3. Régimen térmico	-47-
5.2.4. Geometría del reactor	-47-
5.2.5. Resultados	-48-
5.3. Catalizadores del WGSR	-49-
5.3.1. Desactivación de catalizadores	-50-
5.4. Reactores catalíticos de membrana en WGSR	-51-
5.4.1. Funcionamiento de la tecnología	-52-
5.4.2. Tipos de membranas	-53-
5.5. Resultados	-55-
6. Caso de estudio	-57-
6.1. Modelo físico del reactor	-57-
6.2. Composición de los gases de alimentación	-59-
6.3. Ecuaciones del modelo	-59-
6.4. Balance de masa	-63-
6.4.1. Temperatura y presión de entrada de los gases	-64-
6.4.2. Grupo adimensional Damkhöler	-65-
6.4.3. Cálculo del parámetro adimensional R_{co}	-66-
6.4.4. Separación del hidrógeno a través de la membrana	-67-
6.5. Resultados del balance de masa	-69-
6.5.1. Influencia de la temperatura de horno	-69-
6.5.2. Influencia de la presión de alimentación	-73-
6.5.3. Influencia del número adimensional Damkhöler	-77-
6.5.4. Influencia de la presión en la zona de permeación de hidrógeno..	-81-

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

6.6. Conclusiones del balance de masa	-85-
6.7. Balance de energía	-86-
6.8. Resultados del balance de energía	-87-
6.9. Conclusiones del balance de energía	-89-
6.10. Comparativa con ELCOGAS	-89-
7. Evaluación tecno-económica	-91-
7.1. Coste de inversión	-91-
7.1.1. Coste de equipos	-91-
7.1.2. Coste de instalación	-92-
7.1.3. Coste de inversión total	-93-
7.2. Coste anual	-93-
8. Conclusión	-95-
Referencias bibliográficas	-96-
Glosario	-99-
Abreviaturas	-99-
Variables	-100-

RESUMEN

En este trabajo se explica, en primer lugar, el funcionamiento de una central térmica de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC), y su estado actual y futuro en España y Europa. Los diferentes módulos de operación de la planta son desarrollados siguiendo el patrón de funcionamiento de la central IGCC más importante del mundo, la central ELCOGAS en Puertollano.

Como aplicación a la tecnología IGCC, se muestra en detalle el proceso de producción y captura de CO_2 y H_2 en centrales IGCC, haciendo hincapié en cada una de las etapas del sistema, analizando las ventajas y desventajas que ofrece esta tecnología a nivel industrial y mostrando las líneas de investigación actuales y futuras de captura de CO_2 en España y Europa.

Una vez desarrollada la tecnología IGCC con captura de CO_2 y H_2 , se trabaja en profundidad sobre la industria del hidrógeno, con el objetivo de poner en contexto la tecnología Water Gas Shift Reactor (WGSR), encargado de la producción de hidrógeno en centrales IGCC, a nivel industrial. Se recalca la importancia del H_2 como combustible, sus diferentes métodos de producción y sus aplicaciones industriales.

Teniendo en cuenta la importancia del hidrógeno en la actualidad, se explica el funcionamiento del WGSR integrado en una central IGCC, se presentan los distintos tipos de reactores, se clasifican los tipos de catalizadores que pueden ser usados durante la reacción y se desarrollan los fundamentos de los reactores catalíticos de membrana, los cuales poseen una gran proyección a nivel de producción de hidrógeno a escala industrial.

A continuación, se analiza y estudia un modelo de reactor catalítico de membrana, para así poder vislumbrar los parámetros de operación y de diseño que hacen óptima la conversión de CO a CO_2 y la producción de hidrógeno en el WGSR. Para ello, los balances de masa y energía son estudiados en el reactor para poder ver los perfiles de presiones parciales y temperaturas, así como porcentajes de conversión y recuperación de hidrógeno.

Finalmente, para obtener una orientación aproximada del gasto económico que supondría la implantación de un sistema de producción de hidrógeno con la tecnología WGSR en una central térmica IGCC, se lleva a cabo una evaluación tecno-económica del sistema en cuestión, determinando el coste de inversión total de los equipos y el coste anual del proceso.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto consiste en el estudio y optimización de la producción de hidrógeno y dióxido de carbono mediante la tecnología Water Gas Shift Reactor en centrales de ciclo combinado con gasificación integrada a través de la simulación de funcionamiento de un reactor catalítico de membrana, y así demostrar el potencial de esta tecnología dentro de la industria del hidrógeno. También se lleva a cabo una evaluación tecno-económica aproximada de lo que supondría instalar un sistema de generación y de purificación de hidrógeno, basado en la tecnología estudiada, en una planta térmica IGCC.

Motivación

En el futuro, para que las centrales térmicas contribuyan con el suministro de energía eléctrica, deben cumplir ciertos requisitos económicos y medioambientales, que permitan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero causantes del cambio climático.

Actualmente, las fuentes de energía renovables están siendo desarrolladas e implantadas de manera progresiva en todo el mundo. Sin embargo, la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles sigue teniendo una repercusión muy importante en el suministro de energía de la mayoría de los países, y su desaparición como combustible se llevará a cabo de forma progresiva hasta que haya implantadas otras tecnologías viables que permitan producir energía limpia.

El carbón es uno de los combustibles fósiles que se espera que tenga un papel importante en un futuro cercano. Aun así es importante recalcar los principales inconvenientes del uso del carbón como combustible: mayor dificultad para quemar carbón que gas natural o petróleo (combustible sólido); producción de residuos sólidos durante la combustión, y óxidos de azufre y nitrógeno que favorecen la acidificación de la lluvia; y combustible fósil más intensivo en carbono (mayor producción de CO₂).

En este sentido el carbón se encuentra en desventaja competitiva respecto al gas natural o las energías renovables. Sin embargo, estudios realizados indican que las fuentes de recursos naturales de carbón no se acabarán hasta un período de más de 200 años. Además hay que añadir que el carbón es más barato que otro tipo de combustibles como el gas natural.

Por tanto surge la necesidad de buscar usos alternativos del carbón que permitan desarrollar una tecnología limpia con este combustible, como es el caso de muchos países desarrollados que están llevando acabo planes de ejecución conjunta para la disminución de contaminantes de la atmósfera.

Una de las principales tecnologías que utilizan el carbón de una manera más sostenible, son las centrales térmicas de ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC), todavía en desarrollo y en fase de prueba, pero que eliminan gran parte de los contaminantes mediante su tecnología colocándose a la altura de las energías renovables a la hora de emisiones contaminantes. Su tecnología se basa en la transformación del carbón o combustibles fósiles en hidrógeno de tal forma que las emisiones contaminantes se reduzcan al máximo. El objetivo final es encontrar la adecuada adaptación de esta transformación química con un ciclo combinado, obteniendo la máxima eficiencia energética de la forma más limpia posible.

El buen rendimiento energético, la reducción prácticamente total de emisiones nocivas y la captura de subproductos tan importantes como el CO_2 y el H_2 en la industria, convierten a la tecnología IGCC en una de las principales alternativas en generación de energía del futuro.

2. TECNOLOGÍA IGCC (GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO)

Introducción

En este capítulo se describen y desarrollan los principales procesos que tienen lugar en una central térmica de ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC). El estudio de la planta energética está dividido en tres partes diferenciadas, siguiendo el diseño de la principal central IGCC del mundo, la central térmica de ELCOGAS, situada en Puertollano: unidad de fraccionamiento del aire y preparación de combustible; gasificador y tratamiento de gases; y ciclo combinado.

Por último se expondrá la situación actual y las líneas futuras de investigación y desarrollo de esta tecnología en España y Europa.

2.1. CENTRALES IGCC

La Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (IGCC) es una combinación entre la gasificación y una planta de Ciclo Combinado. Se basa en la producción de energía mediante un ciclo combinado que utiliza el calor aportado de los gases provenientes de un combustible sólido previamente gasificado para generar electricidad.

2.1.1. Fundamentos de la tecnología

El combustible sólido (carbón, coque de petróleo o biomasa) es introducido en un gasificador, junto con vapor de agua y oxígeno obtenido de la unidad de fraccionamiento de aire (ASU), produciendo un gas de síntesis. A continuación, este gas se enfría y se trata, el polvo se filtra, y el azufre es eliminado por absorción química para eliminar la máxima cantidad de contaminantes posibles. Finalmente, el gas de síntesis es utilizado como combustible en un ciclo combinado produciendo energía en una o más turbinas de gas. El calor residual de los gases de escape de las turbinas de gas es recuperado en un intercambiador de calor (HRS) encargado de producir vapor de agua aprovechable para producir energía eléctrica adicional en una turbina de vapor con un ciclo de condensación.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

El diseño de las centrales con tecnología IGCC está planteado de tal forma que la integración entre sus módulos de operación sea la máxima posible: unidad de gasificación, planta del fraccionamiento del aire y ciclo combinado. Los principales métodos de integración son:

- Alimentación del caudal de aire total desde el compresor (del conjunto de turbina de gas) a la planta de fraccionamiento a presión del aire. De esta forma reducimos el consumo auxiliar de los compresores de la ASU. Cuanto mayor sea el de grado integración, mayor es la eficiencia del ciclo, pero en consecuencia la disponibilidad de la planta se reduce mucho, ya que la puesta en marcha y el control de la carga se hacen más difíciles. Lo ideal es una integración intermedia, de modo que se aumente la eficiencia pero sin perjudicar demasiado la disponibilidad y flexibilidad de la carga. La integración se suele dar en un 50%.
- Alimentación nitrógeno impuro (2-4% de oxígeno) producido en la unidad de fraccionamiento de aire a la cámara de combustión como gas de dilución para reducir la temperatura de llama que permita controlar la formación de óxidos de nitrógeno (NOx) y aumentar la potencia de la turbina.
- Recuperación de calor en el proceso de gasificación se aprovecha como aportación energética al ciclo combinado por medio de la producción de vapor a varios niveles de presión.

En la figura 2.1 se muestra de manera esquematizada el funcionamiento de una central térmica IGCC, incluyendo la integración entre módulos.

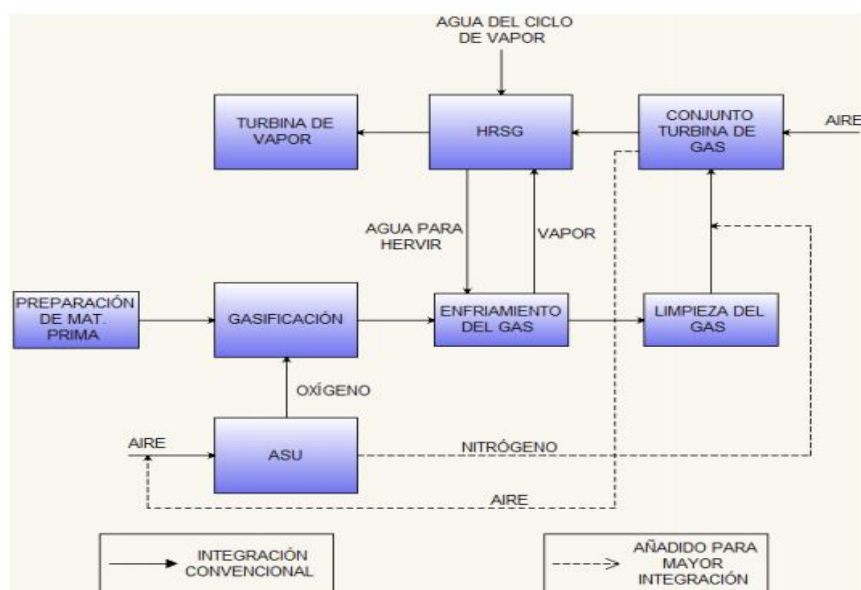


Figura 2.1-Diagrama operacional de una central IGCC, [ref 18].

2.1.2. Central térmica ELCOGAS

Para realizar el estudio de las diferentes partes de una planta IGCC se utiliza como modelo la central energética de Puertollano (Ciudad Real), propiedad de ELCOGAS, la mayor del mundo con combustible sólido (335 MW_e). Esta planta permite alimentar con gas sintético (modo de funcionamiento IGCC) o gas natural (modo de funcionamiento GNCC) a la turbina de gas de ciclo combinado.

Para el modo de funcionamiento IGCC, el combustible empleado durante la gasificación está compuesto por un 50% de carbón y un 50% de coque, la turbina de gas aporta 200 MW de potencia y la turbina de vapor 135 MW, y La eficiencia térmica de la planta es del 47,12%, [ref 6].

La figura 2.2 muestra el esquema por procesos y bloques de la planta térmica ELCOGAS, [ref 6].

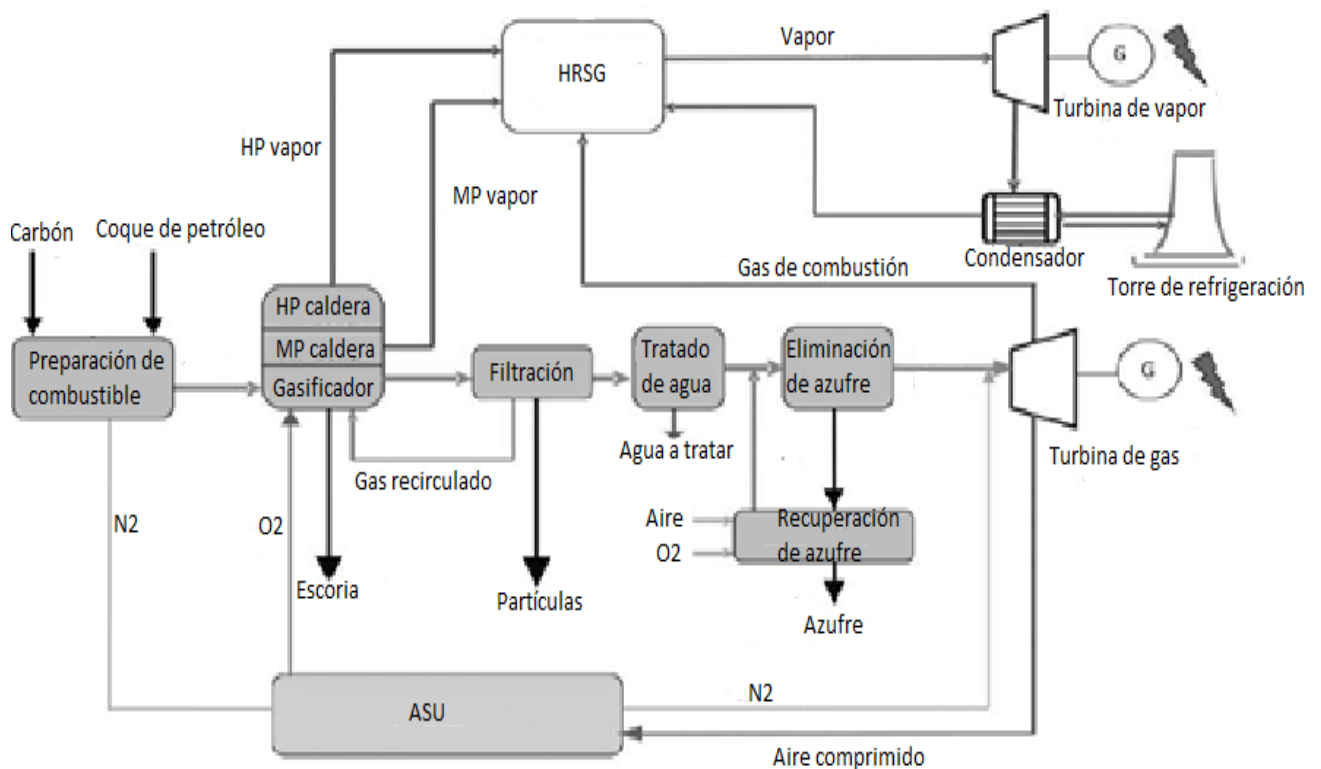


Figura 2.2-Diagrama de la central ELCOGAS, adaptado [ref 6].

2.2. FRACCIONAMIENTO DEL AIRE Y MATERIA PRIMA

El Primer proceso que tiene lugar en una central IGCC consiste en la preparación de la materia prima y del oxidante que van a utilizarse posteriormente en el gasificador o en la cámara de combustión mediante equipos especializados.

2.2.1. Unidad de fraccionamiento del aire

Unidad que se encarga de separar el aire en oxígeno y nitrógeno. Todo el aire empleado proviene del compresor de la turbina de gas, incluso en el arranque.

La separación del aire en la central de ELCOGAS se realiza mediante columna de destilación criogénica:

Para efectuar la destilación del aire se debe llegar a la licuación del mismo, por lo menos parcial, mediante una combinación de compresiones, enfriamientos y expansiones. El primer paso es filtrar el aire mediante un tamiz molecular para eliminar las moléculas de dióxido de carbono y los hidrocarburos. A continuación, para la desaparición total el CO₂ y el vapor de agua se utilizan una o dos torres de adsorción en las que se filtra el aire sucio. El siguiente paso consiste en enfriar el aire en un intercambiador de calor con un flujo contra corriente de nitrógeno frío obtenido al final del proceso de separación del aire. Una vez con el aire líquido se puede llevar a cabo la destilación. Generalmente se emplean dos columnas de destilación a diferente presión. En la primera columna (la de mayor presión) tiene lugar el proceso de destilación y se obtiene el nitrógeno a su temperatura de ebullición. Por último, en una segunda columna a menor presión se separa el nitrógeno y se consigue oxígeno de alta pureza. De esta forma los dos gases obtenidos del proceso son:

- **Oxígeno** con un 85% de pureza. Es utilizado como oxidante en el gasificador, aumentando el poder calorífico del gas de síntesis obtenido, en comparación al poder calorífico que se obtendría utilizando aire como oxidante.
- **Nitrógeno** con un 96% de pureza. Es utilizado para secado y transporte del combustible pulverizado, para la inertización segura de los diferentes circuitos del proceso y principalmente, para diluir el gas de síntesis a la entrada de la cámara de combustión.

2.2.2. Materia prima

La tecnología IGCC tiene la ventaja de poder utilizar una gran diversidad de combustibles compuestos de carbono para la obtención de energía. Desde materiales sólidos como el carbón, el coque de petróleo o la biomasa; y líquidos como residuos de plantas químicas o de refinerías. También tiene la posibilidad de combinar el uso de estos combustibles con gas natural, como es el caso de la central ELCOGAS, e incluso emplear diferentes mezclas de materiales como combustible.

En el caso de la central ELCOGAS el combustible quemado está compuesto por un 50% de carbón y otro 50% de coque de petróleo, [ref 6], aunque la caldera está diseñada para quemar diferentes tipos de combustibles, como por ejemplo la biomasa.

Las tres materias primas más usadas para la tecnología IGCC son:

- **Carbón:** el carbón constituye el combustible fósil más intensivo en carbono, lo que conlleva una mayor producción de CO₂ respecto a otros materiales además de óxidos de azufre y nitrógeno. Sin embargo, el carbón cuenta con reservas para más de dos siglos repartidas de manera uniforme por todo el mundo y la tecnología IGCC ofrece la posibilidad de explotar el carbón disminuyendo notablemente su potencial de contaminación al medio ambiente. Por tanto, el carbón se convierte en la principal alternativa como combustible para este tipo de centrales.
- **Coque de petróleo:** otra alternativa muy a tener en cuenta es el coque de petróleo, derivado en su mayoría de procesos de refinería, y además, se puede gasificar junto con el carbón debido a las similitudes que presentan ambas materias primas. Esta ventaja se une al hecho de que el coque de petróleo es más barato que el carbón. El principal inconveniente es que posee una menor reactividad que el carbón, lo que obliga a incrementar el tiempo de residencia y la temperatura de operación para conseguir la misma conversión que este último.
- **Biomasa y residuos:** ambos están compuestos por diferentes materiales con distintas propiedades, y en muchas ocasiones dispersos en diferentes zonas, lo que complica su uso en comparación con la flexibilidad que ofrecen los combustibles fósiles. Pero son una gran opción como combustible dado que las emisiones de CO₂ son insignificantes en comparación con los combustibles fósiles.

2.3. GASIFICACIÓN

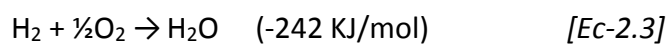
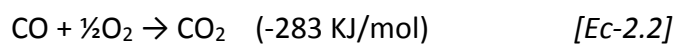
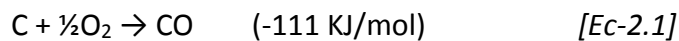
La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (carbón, coque de petróleo, biomasa) es transformado en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno). Seguidamente el gas pasa varias etapas de recuperación de calor, filtración y un sistema de desulfuración para ser enviado al ciclo combinado.

2.3.1. Fundamentos cinéticos

El gasificador es el sistema en el que tiene lugar la producción del gas de síntesis mediante la oxidación parcial de componentes carbonosos a temperaturas superiores a 700°C.

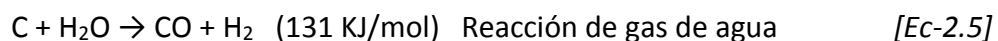
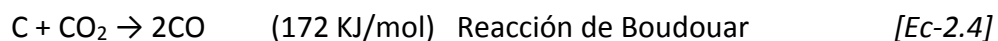
Durante la primera fase de la gasificación se consume todo el oxígeno disponible dentro del gasificador debido a una serie de reacciones exotérmicas que se dan de manera simultánea:

1. Reacciones de combustión:



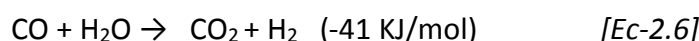
Tras consumirse todo el oxígeno contenido en el gasificador los gases de la combustión reaccionan con el carbón:

2. Reacción de Boudouar y reacción de gas de agua:



El resultado final es un gas compuesto principalmente por H_2 y CO . Su composición final variará en función de la reacción de equilibrio gas-agua, a su vez dependiente de parámetros como presión y temperatura dentro del gasificador, así como el tipo de combustible y los agentes oxidantes introducidos en el proceso.

3. Reacción de equilibrio gas-agua:



Sin embargo, producto de la gasificación también aparecen otros compuestos en muy bajo porcentaje pero que es importante considerar. Esto se debe a que el combustible gasificado no está compuesto en su totalidad por carbón. Los compuestos que pueden aparecer son los siguientes: CH_4 , H_2S , N_2 , COS o NH_3 .

Estos gases serán eliminados en procesos de tratamiento y limpieza de gas para reducir las emisiones de agentes contaminantes y aumentar el ciclo de vida de los sistemas que se encuentran integrados en la central

2.3.2. Tipos de gasificadores

A la hora de obtener nuestro combustible gasificado es importante elegir el tipo de gasificador a emplear. La principal clasificación se realiza en función de tres tipos de regímenes de flujo:

Gasificadores de lecho fijo:

La materia prima compuesta por carbón se vierte seca desde la parte superior del reactor y desciende impulsada por la gravedad hasta el lecho donde se mezcla en contracorriente con los gases. Durante su flujo descendente se realizan los procesos de secado, calentamiento, pirolisis, gasificación y combustión.

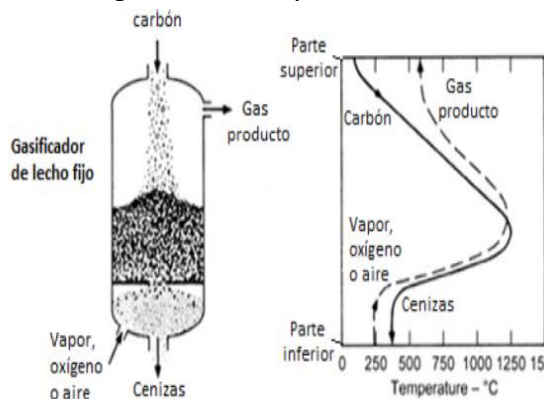


Figura 2.3- reactor lecho fijo, [ref 8]

Gasificadores de lecho fluidizado:

El lecho del gasificador está fluidizado lo que provoca que la materia prima que fluye hacia abajo esté suspendida sobre el flujo en contracorriente del oxidante. Por ello, las condiciones de mezclado mejoran, favoreciendo la transferencia de calor y masa. El problema es que junto con la ceniza también se elimina parte del reactante.

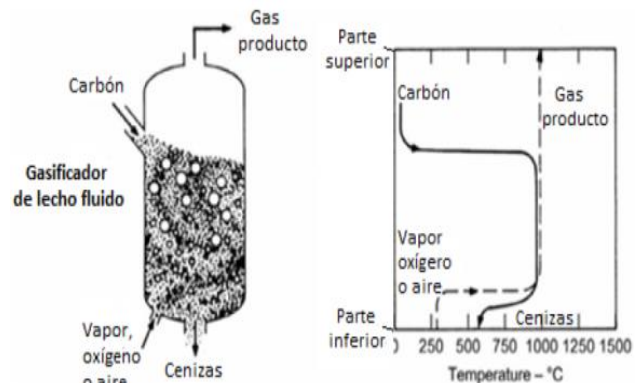


Figura 2.4-reactor lecho fluidizado, [ref 8]

Gasificadores de lecho arrastrado:

La materia prima se pulveriza a tamaños de partícula inferiores a 100 μm , aumentando así la transferencia de masa, y se hace fluir a altas velocidades en la misma corriente que el oxidante. El tiempo de residencia es muy bajo lo que conlleva temperaturas de trabajo muy elevadas y una demanda de oxígeno muy elevada. Aun así, este proceso es el que ofrece una mayor conversión de materia prima en gas de síntesis, obteniendo un producto más limpio y libre de alquitranes.

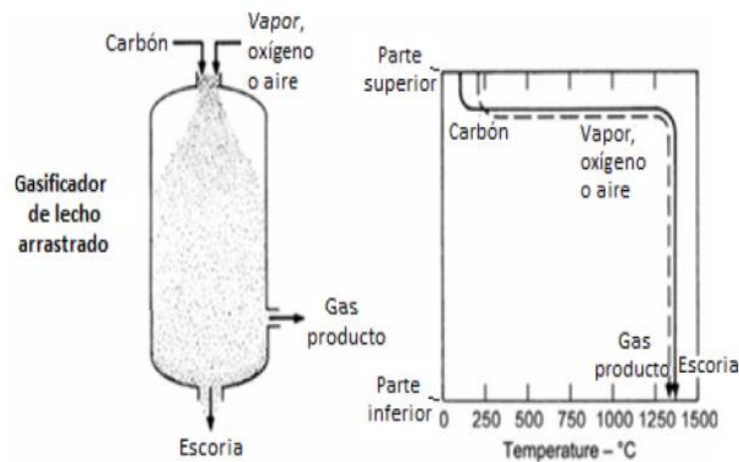


Figura 2.5- reactor lecho arrastrado, [ref 8]

2.3.3. Gasificador PRENFLO™ de ELCOGAS

El reactor PRENFLO™ es un gasificador de lecho arrastrado a presión con generación de vapor a diferentes niveles de presión, [ref 8]. Es capaz de gasificar una gran variedad de combustibles sólidos como hulla, lignito, antracita, residuos de refinería, etc. Esta tecnología se utiliza en la planta IGCC más grande del mundo con materia prima sólida, la central ELCOGAS de Puertollano.

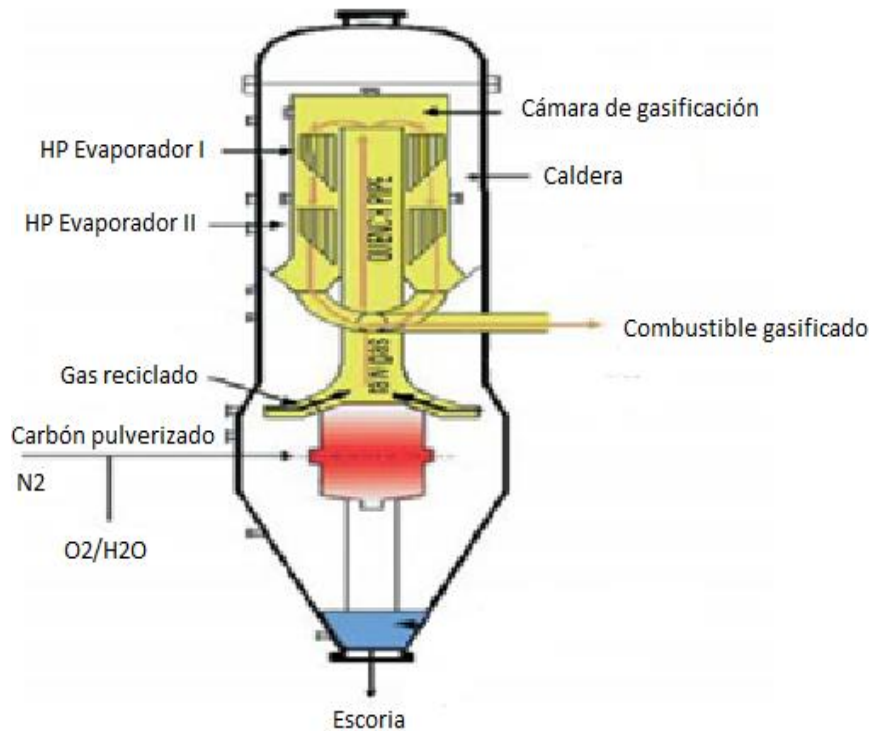


Figura 2.6-Gasificador PRENFLO™, adaptado [ref 8].

2.4. CICLO COMBINADO

Un ciclo combinado en producción de energía es el conjunto de dos ciclos termodinámicos en un mismo sistema que transforma la energía del combustible en electricidad mediante una turbina de gas (ciclo Brayton) y una de vapor (ciclo Rankine).

2.4.1. Fundamentos del ciclo combinado

El ciclo combinado está presente en una gran cantidad de centrales térmicas de todo el mundo gracias a su alta eficiencia energética respecto otras plantas convencionales. Por este motivo, la gasificación es integrada a un ciclo combinado, optimizando al máximo la producción de energía de la tecnología.

En la figura 2.7 se puede ver el funcionamiento básico de un ciclo combinado.

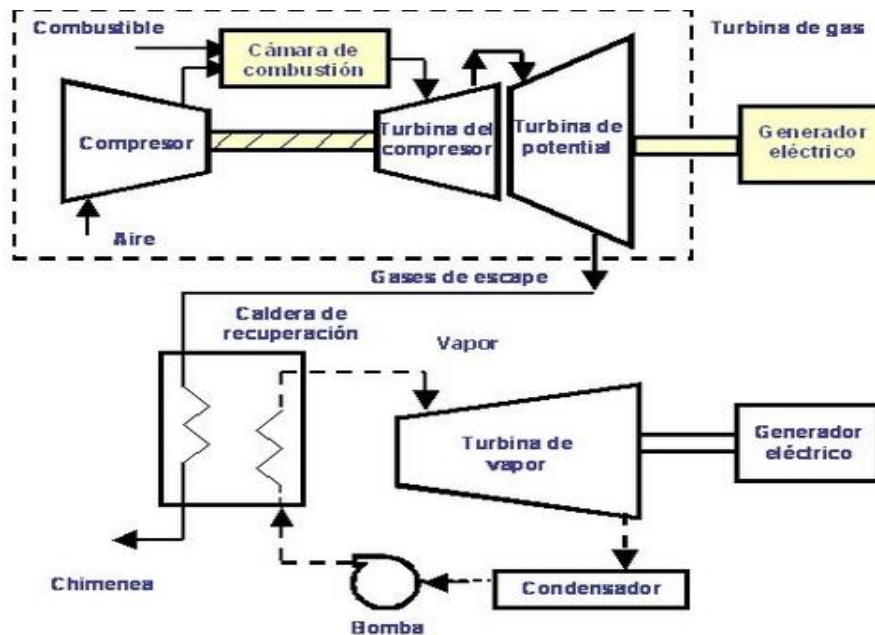


Figura 2.7-Diagrama de un Ciclo Combinado, [ref 11].

En primer lugar el aire es comprimido a alta presión en el compresor, pasando a la cámara de combustión donde se mezcla con el combustible. Los gases a alta temperatura son conducidos hasta una turbina donde tiene lugar parte de la conversión energética, y después se llevan a una caldera de recuperación de calor para producir vapor aprovechando el calor de los gases a la salida de la turbina. El vapor producido se emplea para producir electricidad en una turbina de vapor. A la salida de la turbina el vapor se condensa. Una bomba se encarga de aumentar la presión del agua que vuelve a la caldera para empezar un nuevo ciclo de producción de vapor.

Actualmente la tendencia es acoplar la turbina de gas y la turbina de vapor a un mismo eje, de manera que accionan conjuntamente un mismo generador eléctrico.

2.4.2. Ventajas del ciclo combinado

Las ventajas de una central térmica de ciclo combinado respecto a otros tipos de tecnología son las siguientes:

- **Flexibilidad.** La central puede operar a plena carga o cargas parciales, hasta un mínimo de aproximadamente el 45% de la potencia máxima.
- **Eficiencia elevada.** El ciclo combinado proporciona mayor eficiencia para un margen más amplio de potencias (en torno al 50%).

- **Emisiones son más bajas** que en las centrales térmicas convencionales.
- **Coste de inversión bajo** por MW instalado.
- **Periodos de construcción cortos.**
- **Menor superficie por MW instalado** si lo comparamos con las centrales termoeléctricas convencionales (lo que reduce el impacto visual).
- **Bajo consumo de agua de refrigeración.**
- **Ahorro energético** en forma de combustible respecto a las centrales térmicas convencionales.

2.5. ESTADO DEL ARTE

Las plantas térmicas IGCC surgen como alternativa a las centrales térmicas convencionales. Además la posibilidad de gasificar biomasa o capturar CO₂ antes de la combustión convierte a esta tecnología como una de las más limpias del mundo con alto nivel energético. Por ello se han llevado a cabo diferentes líneas de investigación y desarrollo en España y Europa para reducir costes y optimizar las centrales IGCC.

2.5.1. España

Para extraer el máximo beneficio de los conocimientos de la tecnología IGCC, se creó un grupo de I+D. La línea de investigación quedó recogida, en su inicio, en lo que se denominó "Programa Básico del Grupo Tecnológico" y los proyectos de investigación fueron financiados, exclusivamente, a través de las aportaciones específicas de los socios, fondos PIE, el Ministerio de Economía y subvenciones europeas. En el año 2000 se cerró el Programa Básico del Grupo Tecnológico y todas sus actividades finalizaron cumpliendo con las expectativas previstas:

- **El Diagnóstico Termoeconómico TDG.** Ha permitido caracterizar, detalladamente, el funcionamiento de la Planta, y además de servir de apoyo para análisis y estudios de ingeniería, ha sido utilizado en la evaluación de las pruebas con distintas mezclas de combustible (Pruebas THERMIE) y en las pruebas de aceptación del ciclo combinado.

- **El Simulador Dinámico.** Único en el mundo, es una herramienta indispensable con la que se forma al personal de operación y al personal externo y se realizan estudios de ingeniería dentro y fuera de ELCOGAS.
- **Programa Medioambiental.** Como resultado de las actividades de caracterización de subproductos, ELCOGAS, vende la producción de escoria y cenizas volantes.
- **Programa de Materiales.** Su objetivo es la evaluación del comportamiento de los materiales (principalmente el Sanicro 28) y equipos críticos de la Planta, para prever su duración y alternativas por otros mejores.

Después de los primeros años de operación ELCOGAS consiguió logros importantes demostrando el potencial de esta tecnología, sus defectos y sus virtudes y sus principales líneas de mejora y optimización. Más tarde, se definió un Plan de Inversiones en el año 2007, que se presentó al MITyC, cuyo objetivo general es el desarrollo de la tecnología IGCC aplicada a la generación de energía para uso final de forma sostenible, reduciendo el impacto ambiental con mínimo coste de producción.

Las principales líneas de investigación son:

- **Reducción de emisiones de CO₂** con uso de combustibles fósiles.
- **Producción de H₂** por gasificación de combustibles fósiles.
- **Diversificación** de combustibles y productos.
- **Otras mejoras medioambientales.**
- **Optimización** de procesos IGCC.
- **Divulgación** y disseminación de resultados.

Una vez realizado gran parte de los objetivos propuestos en los anteriores programas, y en vista de las pérdidas económicas que acumula la central, está previsto el cierre de la planta para el 31 de diciembre del 2014. Aun así, durante el mes de enero de 2015, la central seguirá en funcionamiento a la espera de que los accionistas y el ministerio de Industria, Energía y Turismo resuelvan el caso y para evitar la parada de la central que, a posteriori, conllevaría una puesta en marcha con un coste complicado de afrontar.

2.5.2. Europa

El “Plan Estratégico de las Tecnologías Energéticas (SET PLAN)” constituye el pilar de la Unión Europea para las políticas energéticas y climáticas. En él se recoge el plan de trabajo para desarrollar una cartera de tecnologías asequibles, limpias, eficientes y de baja emisión de carbono a través de la investigación coordinada. ELCOGAS sigue las indicaciones recogidas en el SET PLAN.

Por esto, la central trabaja en la optimización de la eficiencia de su sistema de producción IGCC a través de análisis críticos de las líneas viables de mejora del rendimiento, la optimización del consumo de auxiliares, el desarrollo de nuevas herramientas de control de la eficiencia de los equipos principales y la optimización de la integración de unidades.

Los objetivos principales del llamado “Proyecto PSE-CO₂” de la planta ELCOGAS a desarrollar son:

- Demostrar la viabilidad de la captura de CO₂ y la producción de H₂ en una central IGCC que se alimenta con combustibles fósiles y residuos como principal alimento.
- Obtener suficientes datos económicos para poder escalar la planta piloto al total de la central de Puertollano.

3. PRODUCCIÓN Y CAPTURA DE H₂ Y CO₂ EN IGCC

Introducción

El objetivo del siguiente capítulo consiste en realizar un estudio de los procesos que permiten la producción y captura de H_2 y CO_2 en IGCC, a partir del gas de síntesis obtenido durante la gasificación (una vez enfriado y limpiado de partículas y otros elementos) antes de ser quemado en la cámara de combustión. Para ello, se emplean tres módulos, cada uno con una función diferente: Water Gas Shift Reactor (WGSR) encargado de la producción de H_2 y de CO_2 , separador de CO_2 y H_2 , encargado de absorber el CO_2 para su posterior almacenamiento; Pressure Swing Adsorption (PSA), encargado de obtener hidrógeno de alta pureza (99,99%).

A continuación, se exponen las principales ventajas y desventajas de la tecnología IGCC con producción y captura de H_2 y de CO_2 respecto a otros sistemas de generación de energía y, por último, se muestra el estado del arte en España y Europa.

La figura 3.1 muestra una central termoeléctrica IGCC, incluyendo producción y captura de H_2 y de CO_2 (marcado en rojo).

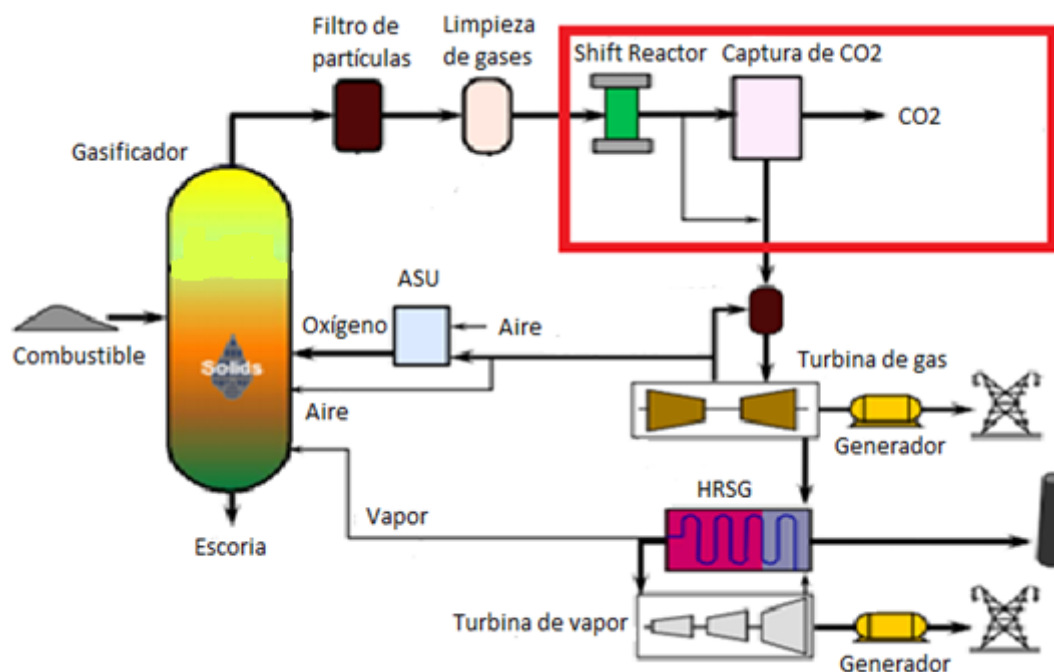


Figura 3.1-Central IGCC con captura de CO_2 y H_2 , adaptado [ref 8].

3.1. WATER GAS SHIFT REACTOR (WGSR)

El Water Gas Shift Reactor es un reactor que contiene catalizadores de conversión para modificar la composición del gas de síntesis transformando el CO en CO₂ mientras se maximiza la producción de hidrógeno dentro del reactor. La separación del CO₂ y del H₂, así como su proceso de purificación tiene lugar a posteriori.

La figura 3.2 visualiza la zona remarcada en rojo de la figura 3.1, y en ella se puede apreciar la conexión entre los tres módulos citados anteriormente, concretamente correspondientes a la central ELCOGAS.

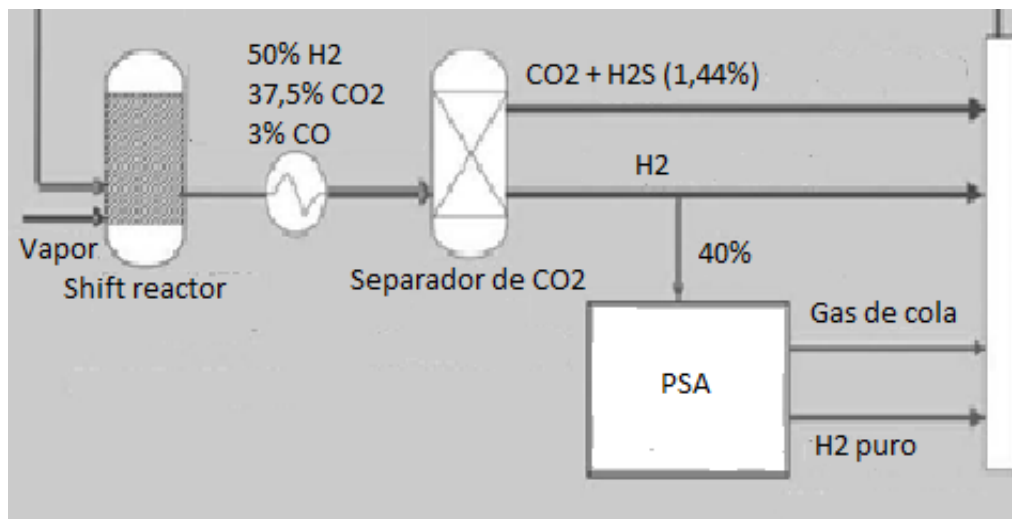
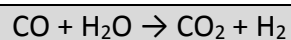


Figura 3.2-captura de CO₂ y H₂ en la central ELCOGAS, adaptado [ref 6].

3.1.1. Conversión CO a CO₂

La reacción que tiene lugar en el WGSR se denomina reacción de desplazamiento gas-agua. Es una reacción exotérmica en la que monóxido carbono junto con agua reaccionan para dar dióxido de carbono e hidrógeno:



[Ec-2.7]

El equilibrio de esta reacción depende significativamente de la temperatura, de tal forma que un aumento de la temperatura provoca una disminución del equilibrio. Una mayor conversión de monóxido de carbono se observa a temperaturas más bajas. Para aprovechar la termodinámica y la cinética de la reacción, a escala industrial, se llevan a cabo en dos etapas adiabáticas: un cambio de alta temperatura (HTS), seguido por un cambio de baja temperatura (LTS) con enfriamiento entre sistemas:

1. **Los reactores HTS** se aprovechan de las altas velocidades de reacción. Sin embargo son termodinámicamente limitados, lo que conlleva una conversión incompleta de monóxido de carbono, obteniendo una composición del 2-4% del mismo. Estos reactores operan en un rango de temperaturas entre 310 y 450 °C.
2. **Los reactores LTS** se emplean para desplazar el equilibrio hacia la producción de dióxido de carbono e hidrógeno. En ellos se consigue una composición de salida de monóxido de carbono de menos del 1%. Estos reactores operan en un rango de temperaturas entre 200 y 250 °C.
3. **La transición de los reactores HTS a los LTS** requiere refrigeración entre sistemas. Esto es debido a que la reacción que tiene lugar en los reactores es exotérmica, lo que supone un aumento de la temperatura de los gases de salida, siendo necesario su enfriamiento para volver a sacar rendimiento de la reacción en los reactores LTS.

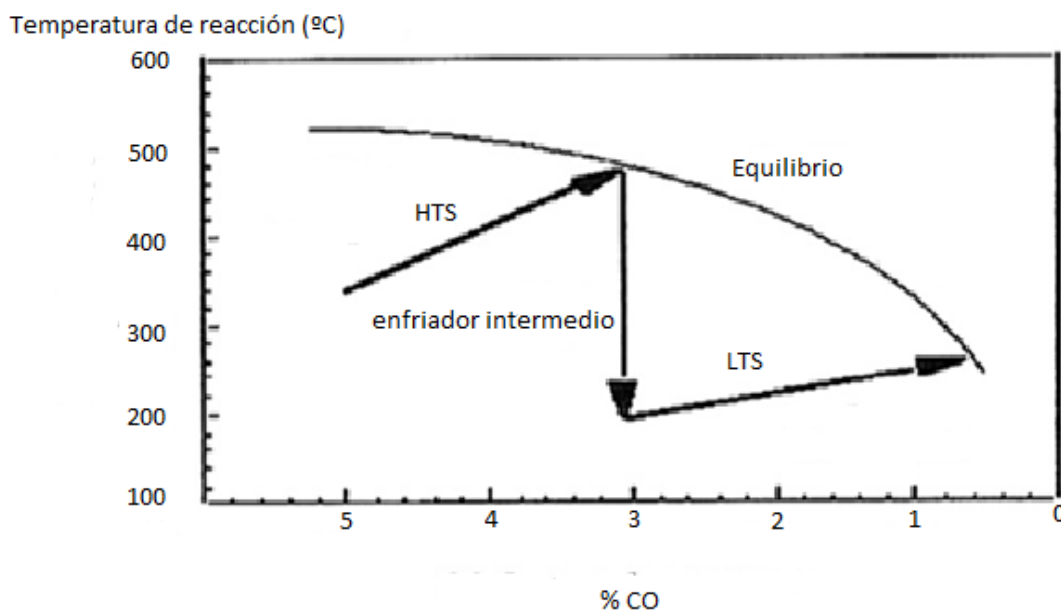


Figura 3.3-% de CO en función de las etapas del WGSR, adaptado [ref 10].

3.1.2. Shift ácido y dulce

Existen dos modos de conversión (shift) de CO a CO₂: shift ácido o shift dulce.

Durante la gasificación del combustible se generan diferentes compuestos que en su conjunto forman el gas de síntesis. Uno de ellos es el sulfuro de hidrógeno, H₂S, el cual debe ser eliminado para prevenir la formación de SO₂, que dañe los materiales de la cámara de combustión, durante el proceso de combustión. La desulfuración (eliminación de SO₂) puede tener lugar antes de la conversión de CO a CO₂ en el WGSR (shift ácido) o después (shift dulce):

- **Shift ácido:** En este modo la eliminación de H₂S se produce después del WGSR. Para esta configuración se puede absorber el CO₂ y el H₂S de manera conjunta de tal forma que el coste sería menor.
Sin embargo, obtendríamos CO₂ contaminado de H₂S (menos de 1,5%), lo cual supondría mayores costes de almacenaje y transporte superando los costes ahorrados durante la captura conjunta. Por tanto, es importante valorar si realizar la desulfuración simultáneamente con la captura de CO₂ o posterior al WGSR y absorción de CO₂. La principal ventaja que ofrece la conversión ácida es la transformación de compuestos orgánicos de azufre, como el COS, en H₂S, facilitando la desulfuración aguas abajo.
- **Shift dulce:** En este modo la eliminación de H₂S se produce antes del WGSR. Por ello, el gas de síntesis está libre de compuestos que contienen azufre. La principal desventaja es la pérdida de rendimiento al tener que enfriar el gas de síntesis después de la desulfuración, provocando la condensación del agua, y después recalentar y reinyectar el vapor.

En función de la configuración seleccionada, los materiales que componen los reactores del WGSR serán distintos para obtener un mayor rendimiento en la producción de H₂.

En el caso de estudio analizado posteriormente la configuración del WGSR es dulce ya que la composición de los gases de entrada no posee azufre.

3.2. CAPTURA DE CO₂

Las tecnologías de captura de CO₂ se pueden desarrollar en centrales IGCC. Durante este proceso tiene lugar la separación del CO₂ y H₂, haciendo posible la co-producción de ambos gases en este tipo de plantas térmicas.

Implantando este tipo de tecnología, se consigue una forma limpia de generar energía con carbón, y convierte a las centrales IGCC como una de las tecnologías más importantes a tener en cuenta en un futuro cercano.

<u>Transporte</u>	<u>Almacenaje</u>	<u>Aplicaciones</u>
Continuo: tuberías	Yacimientos de petróleo y gas	Industria del petróleo y gas
Descontinuo: barco, tren, camión	Acuíferos salinos	Procesos farmacéuticos
	Capas de carbón	Horticultura
		Neumática
		Gas de refrigeración
		Vinificación

3.2.1. Tipos de Captura de CO₂

Existen tres tipos básicos de captura de CO₂: en Pre-combustión, en Post-combustión (o secuestro de CO₂) y en Oxi-combustión.

- **Captura en Pre-combustión:** este sistema está muy relacionado con la producción de hidrógeno, ya que está situado justo después del WGSR. Básicamente consiste en producir, a partir de gas natural o gas de síntesis, CO₂ mediante la separación del hidrógeno antes de la combustión. Los sistemas más empleados para este tipo de captura son absorbentes químicos y físicos, y también membranas, aunque todavía en fase de estudio.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

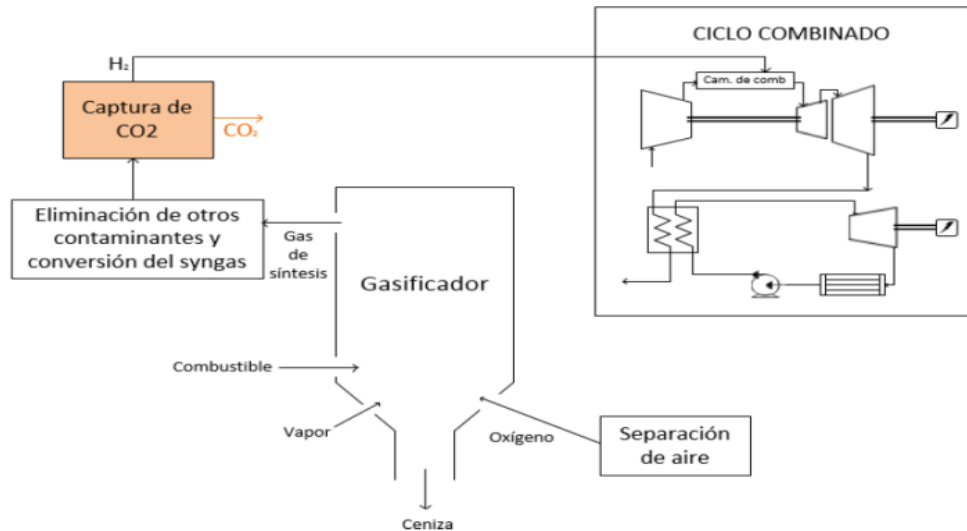


Figura 3.4-captura de CO₂ en Pre-combustión, [ref 18].

- **Captura en Post-combustión:** en este sistema, la captura de CO₂ tiene lugar después de la combustión de un combustible fósil o biomasa. Los gases de escape se encuentran a presión atmosférica y su porcentaje de CO₂ depende del combustible quemado. Además, después de la combustión, se pueden producir otros compuestos como NO_x, SO_x, partículas, mercurio, HF y HCl que deben ser eliminados antes de la captura para aumentar el ciclo de vida de los componentes del sistema. Los sistemas más empleados para este tipo de captura son absorbentes químicos.

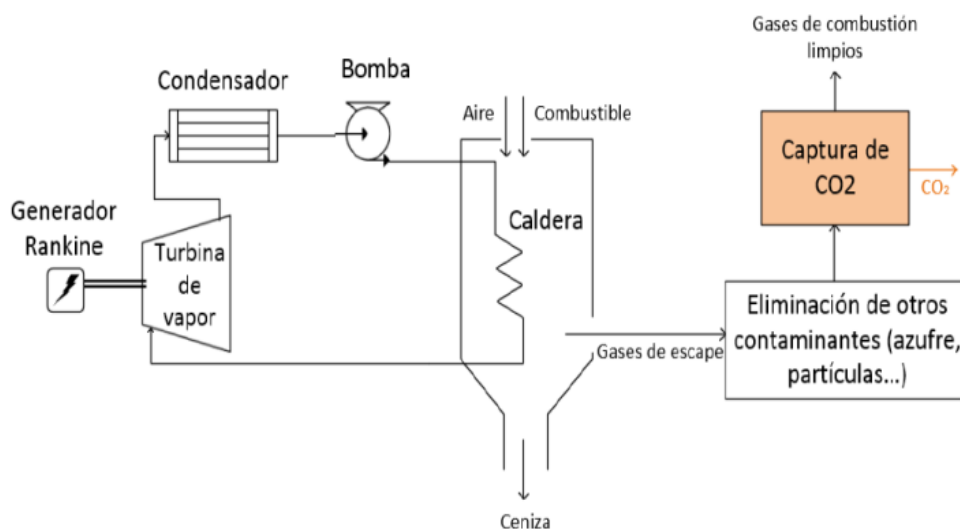


Figura 3.5-captura de CO₂ en Post-combustión, [ref 18].

- **Captura en Oxy-combustión:** este sistema se basa en la separación de CO_2 durante la combustión. En este caso, en la caldera se introduce como oxidante oxígeno puro obtenido de la ASU, y no aire. De esta forma, se produce CO_2 y vapor de agua en su mayoría. El CO_2 puede separarse en su mayoría mediante la condensación del H_2O . Como resultado, se obtiene una corriente rica en CO_2 que, en función del combustible quemado, puede estar lista para una limpieza más exhaustiva del gas, o para su compresión y posterior almacenamiento. Al ser una tecnología en desarrollo, no está totalmente adaptada a procesos de escala industrial, pero se están llevando a cabo investigaciones para optimizar la captura y reducir los costes.

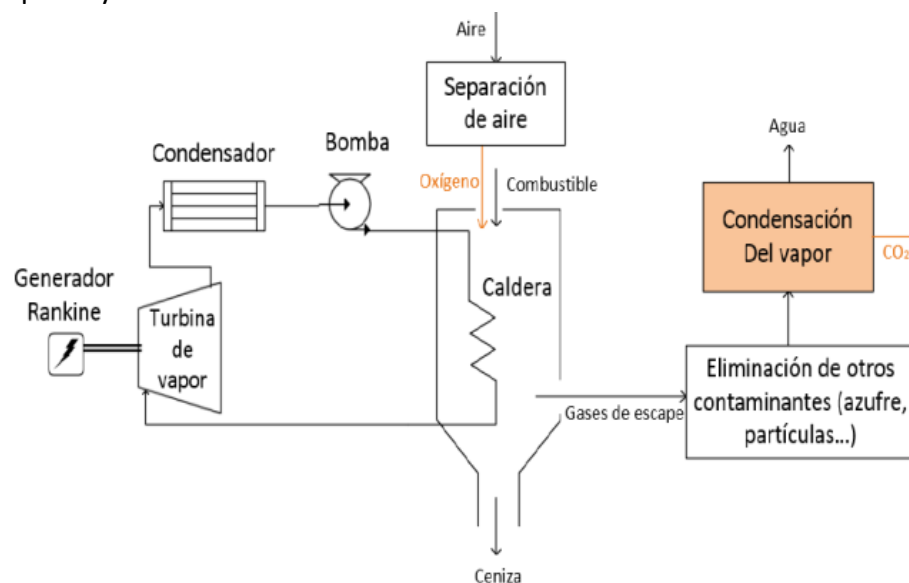


Figura 3.6-captura de CO_2 en Oxy-combustión, [ref 18].

3.2.2. Tipos de captura de CO_2 en Pre-combustión

En las centrales IGCC, el gas de síntesis producido durante la gasificación es usado para obtener CO_2 . La tecnología empleada en estas plantas termoeléctricas es la de Pre-combustión. El sistema empleado se encarga de separar la mezcla de CO_2 y H_2 que llega del WGSR a partir de diferentes métodos:

- **Adsorción a cambio de presión (PSA):** proceso de captura dividido en tres etapas. En la primera etapa, el CO_2 contenido en la corriente de gases es adsorbido. En la segunda etapa, la corriente de gases es retirada con un contenido muy pobre de CO_2 . Por último, en la tercera etapa, se disminuye la presión para que el material adsorbente libere el CO_2 capturado. Los materiales adsorbentes principales son gel de sílice, alúmina y zeolita.

- **Separación criogénica:** proceso en el cuál el CO_2 es separado físicamente del gas de síntesis condensándolo a temperaturas criogénicas para producir CO_2 líquido, listo para ser almacenado. No es el sistema más óptimo debido al alto consumo de electricidad para enfriar el gas de síntesis.
- **Absorción química:** proceso en el que el CO_2 reacciona químicamente con absorbentes químicos, separándolo así de la corriente de gases. Más tarde, en una columna de desorción, se descomponen el absorbente y el CO_2 . Los absorbentes químicos más usados a nivel comercial son las aminas.
- **Absorción física:** proceso basado en transferencia de masa entre el CO_2 y el absorbente líquido. La absorción depende de factores como la solubilidad, la presión y la temperatura. Para liberar el CO_2 absorbido se reduce la presión y se aumenta la temperatura. El Rectisol y el Selexol son los más usados a nivel comercial.
- **Separación de membrana:** proceso de captura de CO_2 mediante membranas diseñadas para separar unas moléculas determinadas. Este proceso suele consistir en la separación de hidrógeno del CO_2 . El grado de captura depende del material de la membrana, de su selectividad y de su permeabilidad. Todavía no están muy desarrolladas a nivel comercial. Las más usadas son las formadas por aleaciones de metal o cerámica. El estudio de membranas se desarrolla más adelante para el análisis de obtención de hidrógeno en centrales IGCC.

La tecnología de captura de CO_2 empleada en la central IGCC de ELCOGAS es Pre-combustión con absorción química, usando una solución con monodietanolmelamina (MDEA).

La primera tonelada de CO_2 capturada fue en el año 2010, año en el cuál, se puso en marcha de manera continua la co-producción de CO_2 y H_2 . De la separación de ambos gases, se obtiene hidrógeno con un 80% de pureza. El 60% vuelve a la planta y el otro 40% se envía al PSA para el proceso de purificación, [ref 6].

3.3. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

La adsorción por oscilación de presión (PSA), es una tecnología basada en la separación de diferentes gases contenidos en una mezcla gaseosa bajo presión. El grado de separación viene dado en función de las características moleculares de cada gas, y de la afinidad entre el gas y el adsorbente utilizado. En las centrales IGCC, la tecnología PSA es empleada para obtener hidrógeno puro a partir del hidrógeno que fue producido en el WGS y separado del CO₂ mediante aminas.

3.3.1. Proceso de adsorción

En el caso de las plantas IGCC, impurezas como CO₂, CO, N₂ y Ar son atrapadas por superficies adsorbentes, de tal forma que a la salida del sistema se llega a conseguir hidrógeno con un 99,99% de pureza.

El proceso que se lleva a cabo en el PSA, para la purificación del hidrógeno, está fraccionado en 4 etapas:

1. **Adsorción:** los gases son atrapados por los adsorbentes durante el proceso de adsorción desarrollado a alta presión. Cuanta más alta sea la presión, más gas es adsorbido por las superficies sólidas.
2. **Descompresión:** se realiza una disminución de la presión y los gases atrapados con antelación por los adsorbentes son liberados, una vez que se ha obtenido el hidrógeno.
3. **Regeneración:** las superficies adsorbentes son regeneradas mediante la expulsión total de los gases atrapados, una vez que la presión ha sido disminuida.
4. **Compresión:** cuando los adsorbentes han alcanzado su máxima carga, y más tarde se regeneran, se lleva a cabo un aumento de la presión sobre la mezcla gaseosa para así repetir el ciclo de adsorción y regeneración.

Los adsorbentes utilizados en la tecnología PSA suelen ser materiales con alto grado de porosidad escogidos en función de sus propiedades y de su capacidad de adsorción de los gases que se desean separar. Los adsorbentes más típicos son activos de carbono, zeolitas, gel de sílice y alúminas.

Además de la gran selectividad que pueden presentar algunos de estos materiales, adsorbentes como los activos de carbono y las zeolitas, pueden actuar como tapices moleculares para excluir moléculas de gas en función de su tamaño, restringiendo así, el paso de las moléculas más grandes.

La tecnología PSA presente en la central ELCOGAS tiene capacidad de producir 2 toneladas al día con una recuperación nominal del 70%, [ref 5].

3.4. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA TECNOLOGÍA IGCC

La tecnología IGCC con captura y almacenamiento de CO₂ y H₂ presenta grandes ventajas que la convierten en una de las tecnologías con más proyección en el futuro. Sin embargo, también tiene ciertas desventajas que no permiten que sea una de las formas de generación de energía predominantes en la actualidad.

A continuación se despliegan las principales ventajas y desventajas actuales de la tecnología:

Ventajas

- **Alta eficiencia.** Presenta una eficiencia mayor que otras tecnologías de generación de energía a partir de carbón y gran potencial de mejora.
- **Alimentación flexible.** Gran fiabilidad en el suministro de energía ya que las centrales pueden alimentarse con:
 - Carbón (con gran diversidad de cualidades).
 - Combustibles alternativos (coque de petróleo, RSU, biomasa, etc.).
 - Disponibilidad de combustible secundario en ciclo combinado.
- **Flexibilidad de producto.** Las centrales pueden diseñarse para producir electricidad, H₂, CO₂, metanol, NH₃, gasolinas, etc.
- **Economía.**
 - El combustible que utiliza es muy competitivo con el gas natural.
 - La captura de CO₂ utiliza la tecnología pre-combustión que presenta menores costes.

- **Medioambiente.**

- Produce menos emisiones de CO₂ que otras plantas basadas en carbón.
- Bajas emisiones de SO₂, NO_x y partículas (iguales o menores que los ciclos combinados convencionales).
- Produce menos residuos: escoria, ceniza, azufre y sales, ya que son subproductos.
- Menor consumo de agua que otras plantas basadas en carbón.
- No se producen dioxinas/furanos cuando se usan combustibles orgánicos.

Desventajas

- La captura y almacenamiento de CO₂ y H₂ disminuye notablemente la eficiencia energética de la central térmica.
- Gasificación integrada en ciclos combinados en fase de prueba en todo el mundo, lo que conlleva altos costes de inversión.
- Eficiencia energética baja debido a la falta de optimización de los procesos incluidos en IGCC.
- Sostenibilidad de la tecnología aun en periodo de prueba.

3.5. ESTADO DEL ARTE

La flexibilidad de productos generados con la tecnología IGCC (especialmente CO₂ y H₂) da lugar a proyectos dedicados al desarrollo de sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ y H₂. La captura del CO₂ es la tecnología más desarrollada dentro de la tecnología IGCC.

En todo el mundo hay multitud de proyectos como el “Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)” o la “International Energy Agency (IEA)” dedicados al estudio, investigación y análisis de viabilidad de la captura y almacenamiento de CO₂ que aportan soluciones alternativas para poder cumplir las restricciones impuestas por gobiernos, y reducir costes necesarios para la comercialización de la tecnología.

3.5.1. España

En España se han desarrollado proyectos relacionados con la Captura y Almacenamiento del CO₂ (CAC). Uno de estos proyectos, en el que tiene presencia la empresa ENDESA, es el “Proyecto Compostilla OXYCFB300”. El objetivo es validar la tecnología CAC, a nivel industrial, mediante la captura de CO₂ por oxy-combustión. Actualmente se encuentra en la primera fase de desarrollo tecnológico. La segunda fase tendrá como objetivo construir una planta de demostración de 300 MWe en Compostilla.

Otros proyectos, que también cuentan con la colaboración de ENDESA son: “Proyecto La Pereda” basado en la construcción de una planta piloto de captura de CO₂; y otro proyecto que consiste en una planta piloto de captura de CO₂ con microalgas en Almería.

El “Proyecto CENIT SOS CO₂”, en el que participan empresas de distintos sectores industriales como Carbueros Metálicos, Iberdrola y Repsol, ofrece una alternativa al almacenamiento geológico, aprovechando el CO₂ para aplicaciones industriales.

Sin embargo, el proyecto español que más relación tiene con la captura en pre-combustión de CO₂ en centrales IGCC, es el llevado a cabo por ELCOGAS siguiendo la línea del SET PLAN en la central termoeléctrica de Puertollano, Ciudad Real.

3.5.2. Europa

El “Programa Energético Europeo para la Restauración (EEPR)” financia cinco proyectos relacionados con la captura de CO₂ en Europa:

- **Hatfield, Reino Unido:** el objetivo es validar la captura en las centrales de Ciclo Combinado con Gasificación Integrada, mediante una planta de 900 MWe con una tasa de captura de emisión de 91% del CO₂.
- **Rotterdam, Holanda:** se basa en la demostración de la tecnología CAC en una planta térmica de carbón de 250 MWe con tecnología de post-combustión. El CO₂ capturado es almacenado en un yacimiento marino.
- **Porto Tolle, Italia:** el objetivo final es demostrar el potencial de captura en post-combustión en una nueva central térmica de carbón de 660 MWe, almacenando el CO₂ en un acuífero salino en el mar.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

- **Jänschwalde, Alemania:** busca demostrar la viabilidad de las tecnologías de captura mediante oxy-combustión y post-combustión.
- **Belchatów, Polonia:** tiene el mismo objetivo que el proyecto de Rotterdam, con la diferencia de que el CO₂ se almacena en un acuífero salino.

4. INDUSTRIA DEL HIDRÓGENO

Introducción

El objetivo del presente capítulo consiste en describir y explicar los fundamentos e importancia de la industria del hidrógeno. Primero se detalla la situación actual del H_2 en el mercado, exponiendo las principales ventajas y desventajas que ofrece este combustible en comparación con otras fuentes de energía. A continuación, se estudia la tecnología de producción del H_2 , y finalmente, se desarrollan las aplicaciones industriales más importantes de este combustible en los diferentes sectores de la industria.

4.1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL H_2 COMO COMBUSTIBLE

Aproximadamente el 80% de la demanda energética actual en el mundo se satisface con combustibles fósiles, principal causa del cambio climático. Por el contrario, el hidrógeno gaseoso cuando se quema con aire, solamente produce vapor de agua, sin ningún otro tipo de emisión. A ello hay que añadir el hecho de que el hidrógeno es muy abundante en la Tierra y posee una densidad de energía por unidad de masa (120,7 MJ/Kg), ref [16] mayor que la de cualquier otro combustible.

Aunque el H_2 no es una fuente de energía primaria, podría servir como un medio a través del cual las fuentes de energía primaria (tales como las energías nucleares y/o renovables) pudieran almacenarse y utilizarse para satisfacer nuestras necesidades de energía.

Estas características, convierten al H_2 como un recurso energético muy a tener en cuenta en el futuro, con un rol muy importante en la reducción de emisiones medioambientalmente nocivas.

Las principales ventajas que ofrece el H_2 como combustible se resumen en los siguientes puntos:

- **Reservas prácticamente ilimitadas:** el hidrógeno es el elemento más abundante del universo, formando más de tres cuartas partes del total de la materia. En nuestro entorno se encuentra principalmente en el agua y en la biomasa.

- **Combustible limpio y no-contaminante:** las emisiones nocivas del H_2 como combustible dependerán del proceso, la materia prima y la fuente de energía empleados para su producción.

Si se obtiene de hidrocarburos fósiles, la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera será nula o no, en función de la implantación de algún sistema de captura de CO_2 (en cuyo caso, las emisiones serían nulas). Si se utiliza biomasa en lugar de hidrocarburos, se emitirá dióxido de carbono, pero en este caso las plantas consumirán el dióxido de carbono durante su crecimiento biológico, y no durante la combustión.

- **Alta densidad energética en base másica:** la densidad energética del hidrógeno es 120 MJ/kg, mientras que la densidad del gas natural es de 50 MJ/kg, *ref [16]*.
- **Combustible seguro:** el H_2 tiene algunas ventajas en seguridad con respecto a combustibles líquidos como la gasolina. Si se produce una fuga en un tanque de gasolina, se corre el riesgo de que cualquier chispa pueda producir fuego de manera inmediata. Por el contrario, el H_2 se escaparía inmediatamente a la atmósfera porque su coeficiente de difusión es muy bajo. Además, el H_2 no es tóxico.
- **Facilidad de combustión completa:** en la combustión, el agua es el producto principal, de tal forma que las emisiones están libres de agentes contaminantes, con respecto a otros combustibles gaseosos ya que el hidrógeno es inofensivo a los seres humanos y al medio ambiente.

Y las principales desventajas que presenta el H_2 como combustible son las siguientes:

- **Baja densidad energética en base volumétrica:** la densidad energética por unidad de volumen del hidrógeno es 10,7 J/m³, mientras que la densidad del gas natural es de 39 J/m³, *ref [16]*. Esto implica tanques de almacenamiento grandes y pesados para el H_2 .
- **Alto coste del hidrógeno:** la producción del hidrógeno resulta muy costosa al no ser una fuente primaria.

4.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La tecnología de producción del H_2 puede dividirse en cuatro categorías principales:

1. **Tecnología termoquímica:** el reformado con vapor es el proceso termoquímico más usado para producir H_2 a partir de materias primas tales como el gas natural, carbón, metanol, etanol, o la gasolina.

Se emplean procesos de gasificación y pirólisis cuando las materias primas son sólidas (como el carbón, madera y biomasa) o semisólidas (como los aceites pesados o residuales).

El reformado del gas natural con vapor para producir H_2 es la tecnología más eficiente energéticamente actualmente disponible. Además, el reformado catalítico del gas natural con vapor es el más rentable, cuando se aplica a procesos de gran escala de producción, en comparación a otras tecnologías.

Actualmente, esta tecnología abarca casi el 50% de la materia prima, en todo el mundo, para la producción de H_2 . En los Estados Unidos, aproximadamente el 95% de H_2 se produce por medio del reformado con vapor del gas natural.

2. **Tecnología electroquímica:** la electrólisis del agua es una tecnología natural utilizada para producir H_2 de alta pureza. Por medio de electrolizadores comerciales se puede obtener eficiencias en un rango del 60%-70%.

Las necesidades energéticas en los sistemas actuales de electrólisis son elevadas, y el costo de la electricidad influye considerablemente en los costes finales. Sin embargo, el hidrógeno obtenido de la electrólisis tiene la ventaja de estar libre de óxidos de carbono.

3. **Tecnología fotobiológica:** los sistemas fotobiológicos generalmente utilizan la actividad de fotosíntesis natural de bacterias y de algas verdes para producir H_2 . Esta tecnología cubre un amplio rango de aproximaciones, incluyendo la biofotosíntesis directa e indirecta, fotofermentación, y fermentación-oscurecida.

El inconveniente principal de esta tecnología es la baja velocidad de producción que presenta. Por su transferencia de masa y cinética lenta, los reactores biológicos no son considerados, por razones económicas, para poder reemplazar a los reactores catalíticos. Además, las técnicas aún no están desarrolladas lo suficiente y se encuentran en etapa experimental.

4. **Tecnología fotoelectroquímica:** produce hidrogeno en una sola etapa, por la iluminación de un semiconductor, sumergido en agua, con la luz solar. Sin embargo, esta tecnología está en las primeras etapas de investigación. Hay muchos obstáculos para que el desarrollo sea viable, y se obtengan sistemas de producción de hidrógeno eficientes por medio de esta tecnología.

4.3. APLICACIONES INDUSTRIALES DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno es una molécula muy importante que se emplea convencionalmente en un gran número de aplicaciones y usos en sectores tan diversos como la industria química, refino, metalúrgica, vidrio o electrónica, entre otros.

4.3.1. Hidrógeno en la industria química

El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación, o como agente reductor en procesos de reducción. Estos son algunos de los procesos más importantes en los que el H_2 participa:

- **Síntesis de amoníaco:** el amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre nitrógeno e hidrógeno.
- **Aprovechamiento del gas de síntesis:** la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, produce una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis).
- **Tratamiento de carbón:** mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión, temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis, y gasificación hidrogenante).

- **Procesos de refinería:** los procesos de hidrogenación en refinería, tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse elementos indeseados como azufre, nitrógeno y metales.
- **Síntesis orgánica:** en química orgánica, el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
- **Síntesis inorgánica:** el hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc.

4.3.2. Hidrógeno en la generación de energía

El hidrógeno puede ser empleado para la generación de energía de dos formas distintas:

1. **Como combustible:** el hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados, o directamente como combustible de motores. La elección de este compuesto como combustible, se centra en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse, y en que el único producto de su combustión es vapor de agua, estando exento de NO_x, si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos, y de CO₂, evitando la contribución al calentamiento global.
2. **Como pilas de combustible:** las células o pilas de combustible, son dispositivos que permiten la conversión de la energía química de una sustancia en energía eléctrica y calor mediante un proceso electroquímico.

Esta transformación utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación y no está limitada por el ciclo de Carnot, alcanzando rendimientos superiores a los procesos convencionales.

4.3.3. Hidrógeno en la industria metalúrgica

En la industria siderúrgica, el mineral de hierro puede ser reducido empleando coque o un gas que contenga hidrógeno, monóxido de carbono, o mezclas de éstos. Este gas reductor puede obtenerse mediante reformado con vapor de agua u oxidación parcial de combustibles fósiles.

Además, en la industria metalúrgica, el hidrógeno se emplea como agente reductor, y en procesos de producción de otros metales no-férricos.

4.3.4. Otras aplicaciones del hidrógeno

Además de los usos industriales del hidrógeno mencionados en los apartados anteriores, que son los de mayor utilización, cabe citar los siguientes:

- **Combustible aeroespacial**, además de servir como suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio.
- **Llamas de alta temperatura**: la combustión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno conduce a temperaturas de llama comprendidas entre 3000 y 3500K, las cuales pueden ser usadas para corte y soldadura en la industria del metal, crecimiento de cristales sintéticos y producción de cuarzo.
- **Procesamiento de metales**: es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmósferas especiales (templado, sinterización, fusión, flotación de vidrio, etc.).
- **Producción de semiconductores**: para producir semiconductores dopados, se depositan en una matriz de silicio, elementos (Si, As, Ge, etc.) en forma de hidruros, mezclados con una corriente de hidrógeno de elevada pureza.

4.4 RESULTADOS

Aunque no es la tecnología más efectiva para la producción de hidrógeno, el caso de estudio analizado más adelante, se basa en la producción de hidrógeno mediante la tecnología WGSR, un proceso termoquímico que aprovecha el combustible gasificado de una central térmica para producir CO_2 y H_2 a través de la reacción desplazamiento gas-agua explicada anteriormente.

Este método de producción de hidrógeno no está actualmente tan desarrollado como el reformado de gas natural, pero presente elevados rendimientos de producción de hidrógeno de alta pureza disponible para cualquiera de las aplicaciones anteriormente explicadas. Además surge la posibilidad de capturar el CO_2 , proveniente del combustible gasificado, antes de ser quemado, y así reducir las emisiones contaminantes al exterior.

De esta manera se consigue integrar la producción de hidrógeno en una planta térmica IGCC, para posteriormente poder optimizar la cantidad de hidrógeno generado en la central, objetivo principal del proyecto.

5. TECNOLOGÍA DEL WATER GAS SHIFT REACTOR (WGSR)

Introducción

Durante el desarrollo de este capítulo, se realiza un estudio en detalle del funcionamiento e integración de la tecnología WGSR en centrales térmicas IGCC, empezando en primer lugar por el sistema instalado en la central térmica de ELCOGAS.

Después se da un repaso de diferentes tipos de reactores ideales que pueden formar parte del WGSR, observando cuáles son sus propiedades fundamentales a la hora de producir H_2 , para posteriormente, centrar el estudio en reactores de membrana catalítica para la producción de H_2 , que es el objetivo de estudio final.

5.1. INTEGRACIÓN DEL WATER GAS SHIFT REACTOR (WGSR) EN CENTRALES IGCC

El objetivo del WGSR es modificar la composición del gas de síntesis mediante la conversión de CO a CO_2 . Como ya se ha explicado anteriormente, esta transformación tiene lugar gracias a la reacción de desplazamiento gas-agua (Ec-2.7), incentivada por los catalizadores contenidos en el WGSR.

En esta tecnología cobra especial importancia la producción de H_2 producto de la reacción de desplazamiento gas-agua, así como mantener la eficiencia energética de la central térmica asociada al WGSR. Tanto la producción de H_2 como la eficiencia energética de la central, son totalmente dependientes una de la otra. Esto es debido a la integración total entre la planta térmica y el módulo WGSR. A continuación se detalla el funcionamiento e integración de la tecnología WGSR a la central ELCOGAS, [ref 6]:

1. El gas de síntesis proveniente del gasificador, una vez filtrado, es enviado al primero de los dos reactores que componen el WGSR, un reactor HTS. En el caso de la configuración sweet shift (eliminación de azufre anterior al WGSR), el gas de síntesis y el vapor de agua saturado generado al nivel de presión medio son mezclados con un ratio vapor/CO de 2,89.

Después, la mezcla de vapor saturado y CO, con o sin azufre, es calentada hasta los 310°C garantizando las condiciones necesarias para que la reacción tenga lugar en el primer reactor.

2. En el primer reactor se realiza gran parte de la conversión de CO a CO₂. El catalizador empleado se trata de un reactor HTS comercial proporcionado por la empresa Johnson-Matthey.
3. Como la reacción desplazamiento gas-agua es exotérmica, la temperatura de salida de los gases es bastante elevada, llegando a los 480°C. Es necesario reducir la temperatura de entrada de los gases al segundo reactor para hacer más eficiente la conversión en este mismo, ya que cuanto más baja sea la temperatura, más CO₂ y H₂ será producido. Para ello, se utiliza un intercooler intermedio, donde tiene lugar la producción de vapor de agua saturado al nivel medio de presión aprovechando la energía calorífica de los gases de salida del primer reactor, reduciendo así la temperatura de los gases de entrada al segundo reactor a 350°C.
4. En el reactor LTS, se lleva a cabo la última parte de la conversión, obteniendo una composición gaseosa rica en CO₂ y H₂. En el caso de que se esté operando bajo la configuración sweet shift, un catalizador Fe-Cr es empleado para la conversión; mientras que si se opera con la configuración sour shift, se utiliza un catalizador Co-Mo para la conversión final.
5. El calor de los gases de salida del segundo reactor, es aprovechado en un intercambiador regenerativo para elevar la temperatura de entrada de los gases de entrada al primer reactor.
6. Por último, la mezcla gaseosa es enfriada por debajo de los 45°C en tres pasos: en la primera etapa, el calor se aprovecha para producir vapor saturado al nivel bajo de presión. En la segunda etapa, se emplea un aircooler. Y en la tercera etapa, se utiliza un watercooler.

Una vez obtenida la mezcla gaseosa, con CO₂ y H₂ como componentes principales, es enviada a la zona de captura de dióxido de carbono y posteriormente al purificador de hidrógeno (PSA).

En el caso estudiado en el siguiente apartado, la separación de H_2 y CO_2 vendrá dada en el mismo WGSR mediante un reactor catalítico de membrana, una tecnología novedosa e innovadora que trata de hacerse un hueco en el mercado. Es por esto que la reacción de desplazamiento gas-agua ocurre mientras el hidrógeno es capturado por las membranas, todo ello en el mismo reactor, a diferencia del proceso que tiene lugar en la central térmica de ELCOGAS donde la separación se lleva a cabo en diferentes módulos.

5.2. TIPOS DE REACTORES IDEALES

Las reacciones químicas son por lo general las operaciones más relevantes en los procesos de conversión. Los aspectos físicos, químicos y económicos de la reacción a escala industrial, convierten la elección del reactor en una decisión crítica.

Los dos factores fundamentales que hay que tener en cuenta a la hora de escoger el reactor adecuado son: la escala de la operación, y la termodinámica y cinética de la reacción química:

- **Termodinámica:** relacionada con la fuerza impulsora de las reacciones, que es la diferencia de entalpías libres entre los estados inicial y final, cuyo valor nos indica si la reacción es posible ($\Delta G_r < 0$) y la extensión en que se produce ($\Delta G_r = -RT \cdot \ln K$).
- **Cinética:** relacionada con la velocidad con que el sistema avanza hacia el equilibrio. La reactividad depende de la diferencia de entalpías libres entre los estados inicial y activado (barrera de energía, $\Delta G_r = -RT \cdot \ln k$).

Los reactores químicos se clasifican típicamente según la dinámica del flujo, las fases presentes, el régimen térmico y la geometría. Sus características principales se detallan a continuación, para facilitar la elección del reactor del WGSR.

5.2.1. Dinámica de flujo

En función de la dinámica de flujo presente, los reactores se clasifican en:

- **Reactores discontinuos:** trabajan por cargas, es decir, se introduce una alimentación y se espera un tiempo dado, que viene determinado por la cinética de la reacción, tras el cual se saca el producto.
- **Reactores continuos:** trabajan en estado estacionario, es decir, en cada instante se introduce alimentación fresca.
- **Reactores semicontinuos:** una fase del reactor trabaja de forma continua mientras que otra lo hace de forma discontinua.

Es fundamental tener en cuenta la importancia de proporcionar el tiempo de contacto necesario entre los reactivos y los catalizadores. El tiempo que permanece un elemento reaccionante en el reactor se denomina tiempo de residencia. Su conocimiento es determinante en el tamaño del reactor para una producción y conversión dadas.

5.2.2. Fases presentes en la reacción

Uno de los principales objetivos de un reactor es facilitar la mezcla de las fases presentes en la reacción. La mezcla puede producirse de modo natural, provocada por la propia fluidodinámica del reactor, como ocurre en las reacciones gaseosas, o bien se produce de forma forzada, con ayuda de agitación o mezcladores estáticos como ocurre normalmente en sistemas condensados.

En función del número de fases presentes durante la reacción química, hay dos tipos diferentes de reactores:

- **Reactores homogéneos:** los reactivos y/o catalizadores se hallan en la misma fase.
- **Reactores heterogéneos:** involucran dos o más fases reactivas (gas-sólido, líquido-gas, sólido-líquido o líquido-líquido) de contacto en torres o reactores agitados.

5.2.3. Régimen térmico

La termodinámica nos proporciona la información necesaria respecto a la energía absorbida o desprendida durante la reacción, magnitud que debe conocerse para efectuar el diseño adecuado del reactor. Suministrar o eliminar calor al sistema es un factor importante a considerar para que la reacción llegue a producirse.

En función del régimen térmico del sistema, los reactores se clasifican en:

- **Reactores isotérmicos:** la operación transcurre a temperatura constante en todo el reactor.
- **Reactores adiabáticos:** se restringe todo intercambio de calor entre el reactor y el exterior.
- **Reactores no isotérmicos:** no existen ninguna de las dos restricciones anteriores.
- **Reactores programados:** se controla el intercambio térmico para producir una pauta definida de temperaturas.

5.2.4. Geometría del reactor

Existen dos tipos principales de reactores en el mercado con diferentes diseños y configuraciones para adaptarse a cualquier tipo de reacción química a escala industrial:

1. **Reactores tubulares:** normalmente, cilindros alargados de gran longitud relativa a su diámetro. Son sistemas continuos donde existe movimiento estacionario de alguno o todos los reactivos, en una dirección espacial, sin mezcla inducida de los elementos del fluido. Se emplean fundamentalmente para reacciones en fase gas, aunque también con fluidos y sólidos.

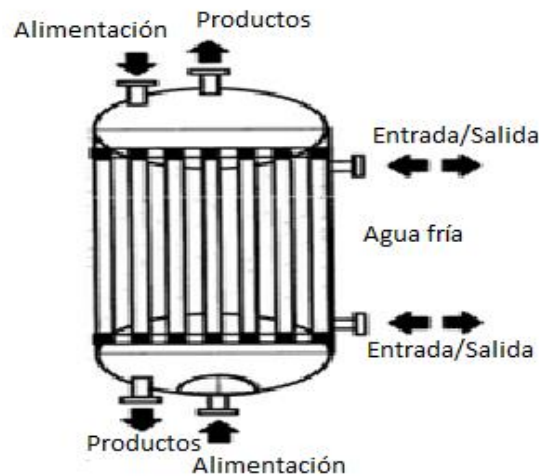


Figura 5.1-Reactor tubular, adaptado [ref 20].

2. **Reactores de lecho fijo:** Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho está constituido por un conjunto de capas de este material.

5.2.5 Resultados

El modelo de reactor estudiado más adelante, se trata de un reactor continuo, ya que la alimentación de los reactivos se realiza sin interrupciones.

Es un reactor homogéneo, debido a que todos los reactivos y productos se encuentran en fase gaseosa durante todo el proceso químico.

También es un reactor no isotérmico, porque la temperatura de reactivos y productos varía a lo largo de la dimensión longitudinal del reactor. Además, en el balance de energía estudiado, se tiene en cuenta el intercambio de calor entre el reactor y el exterior, por lo que no es adiabático.

Por último, es un reactor de geometría tubular, que consta de dos tubos concéntricos. En el tubo exterior tiene lugar la reacción desplazamiento gas-agua, y en el tubo interior se encuentra el hidrógeno separado por la membrana.

5.3. CATALIZADORES DEL WGSR

Para optimizar la producción de H_2 en el WGSR es igual de importante la elección del tipo de reactor (según la clasificación hecha en el apartado anterior), así como escoger correctamente el tipo de material que compone el catalizador empleado durante la reacción de desplazamiento gas-agua.

Desde el punto de vista tecno-económico, existen multitud de retos basados en la evolución eficiente y económica de los reactores HTS y LTS. Catalizadores de Pt han mostrado un buen potencial en base a los datos reportados por las investigaciones realizadas para la producción de hidrógeno. Sin embargo, la ciencia de los catalizadores de Au todavía está bastante reciente, quedando por explorar las propiedades y efectos que puedan producir diversos metales nobles y otro tipo de materiales en el rendimiento de la reacción que se desarrolla en el WGSR.

Actualmente, los catalizadores compuestos por hierro y cobre son los que más desarrollados están a nivel industrial, de tal forma que suelen la primera opción a la hora de escoger el catalizador empleado en el reactor.

Los cinco tipos principales de catalizadores son mostrados en la tabla 5.1.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

Propiedades	Fe-Cr	Cu-Zn-Al ₂ O ₃	Co	Au	Pt
Temperatura	320-450°C. (HTS)	<200°C (LTS)	>350°C (HTS)	<320°C (LTS)	200-500°C (LTS/HTS)
Desactivación del catalizador	Mínima	No hay entre los 2-4 primeros años	Propenso a la sinterización. Tolerancia al azufre	Similar al Co	Insignificante
Nivel de actividad	Alta	Superior al Fe-Cr	Superior al Fe-Cr	Alta en reactores HTS. Superior al Pt	Alta
Compuestos adicionales	Cu, Co, Mn, Zn, B, Ba, Pb, Hg y Ag	MnO para mayor estabilidad estructural y química	Carbonato de potasio	-	-
Ventajas	Comercialmente probado para carbón, nafta y gas natural	-	Proporciona H ₂ de alta pureza	Alta estabilidad en atmósfera oxidante	Volumen de reactor más pequeño
Desventajas	Lixiviación de cromo hexavalente	Baja estabilidad térmica y sensibilidad estructural	Incremento de la producción de metano y disminución de la producción de H ₂	Formación en la superficie de carbonatos	Formación de metanoatos

Tabla 5.1-Comparativa entre diferentes catalizadores, adaptado ref [10].

5.3.1 Desactivación de catalizadores

Durante el proceso de conversión de CO a CO₂, los catalizadores ayudan a aumentar la velocidad y rendimiento de la reacción química. Sin embargo, la producción de H₂ y CO₂ puede verse reducida drásticamente debido a la desactivación de los catalizadores empleados en el WGSR, un fenómeno que conviene minimizar para aumentar la actividad en el reactor y reducir costes.

La lentitud y complejidad del proceso de desactivación, hacen que sea complicado relacionar las propiedades del catalizador con cambios en el rendimiento del WGSR. En la tabla 5.2 se muestran las causas y efectos que provoca la desactivación en cada uno de los diferentes catalizadores para poder comprender mejor el proceso y como evitarlo.

Metal catalizador	Soporte	Tipo de desactivación	Factores responsables
Fe	Cr ₂ O ₃	Envenenamiento Sinterización	Altos niveles de Cl y S ₂ , y altas temperaturas
Cu	Al ₂ O ₃ o AlO ₄ Cristalitos	Adsorción de hidróxido Sinterización	Migración de superficie
Co	Mo/CeO ₂	Sinterización	Co-hidrogenación
Au	Fe ₂ O ₃ CeZrO ₄ ZrO ₂	Reducción del área de soporte Hidrólisis del Au Formación de carbonatos	Tiempo en funcionamiento En el interfaz de soporte Formación in situ
Pt	CeO ₂	Formación de carbonatos Deposición de carbón Reducción excesiva Sinterización	Adsorción En superficie y poros En el soporte Del Pt

Tabla 5.2-Desactivación de catalizadores, adaptado ref [10].

5.4. REACTORES CATALÍTICOS DE MEMBRANA EN WGSR

El objetivo de los reactores catalíticos de membrana, es mejorar el rendimiento de reacciones químicas de interés a escala industrial, desde la captura de hidrógeno para reacciones de reformado y de desplazamiento gas-agua, hasta el uso de membranas porosas para reacciones de oxidación parcial.

La obtención de hidrógeno mediante esta tecnología aumenta el rendimiento, la eficiencia (menor número de etapas) y la sostenibilidad del proceso, convirtiéndose en una de las alternativas principales del futuro para la producción de H₂.

Aunque el progreso en estos reactores multifuncionales ha crecido últimamente, prácticamente no hay aplicaciones industriales a gran escala y el coste de la tecnología es elevado, dificultando su uso a nivel comercial.

5.4.1. Funcionamiento de la tecnología

Las membranas son básicamente barreras que permiten el paso de flujo de determinados componentes de una mezcla de gas y cumplen dos funciones muy importantes durante la realización de las reacciones químicas: separación de compuestos y conversiones altas.

En el caso de la reacción química de desplazamiento gas-agua del WGSR, las membranas se encargan de la separación del H_2 del CO_2 producido y del resto de elementos que intervienen en la reacción; y al mismo tiempo, desplaza la reacción hacia la derecha consiguiendo mayores porcentajes de conversión de CO a CO_2 .

El proceso de captura del hidrógeno se divide en cinco pasos: adsorción en la superficie de la membrana, disociación, difusión a través de la capa de membrana, reasociación y desorción de la superficie de la membrana.

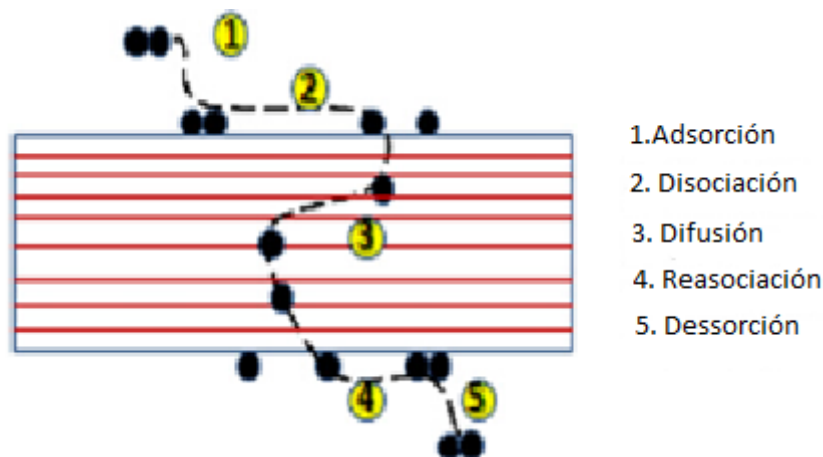


Figura 5.2- Mecanismo de captura del H_2 en membranas, adaptado [ref 10].

Las membranas específicas para la separación de H_2 deben de poseer las siguientes propiedades:

1. Alta selectividad de H_2 .
2. Alta permeabilidad de flujo.
3. Bajo coste.
4. Alta estabilidad química y mecánica (compatible con el catalizador).
5. Ciclo de vida alto

Si la membrana empleada cumple estas propiedades y el catalizador es el adecuado, se puede llegar a conseguir hidrógeno con una pureza del 99%.

En la figura 5.5, [ref 10] se puede apreciar un reactor de membrana integrado a la tecnología WGSR, en este caso, con reformado de gas natural (GN). En este proceso, la composición del gas de entrada al WGSR tiene un alto contenido de vapor de metano.

Este gas es mezclado con vapor de agua a temperaturas entre 320-360°C y presiones entre 10-60 bar. De la reacción química, producida en el reactor, se obtiene un gas rico en H_2 y CO_2 . El hidrógeno es capturado por las membranas, y posteriormente expulsado con un gas de barrido con un mínimo de CO hacia el exterior del reactor. Después, el gas rico en H_2 es enfriado a menos de 200°C a través de un enfriamiento rápido con agua en un intercooler, y finalmente, se elimina el CO y el CO_2 restante en el PSA.

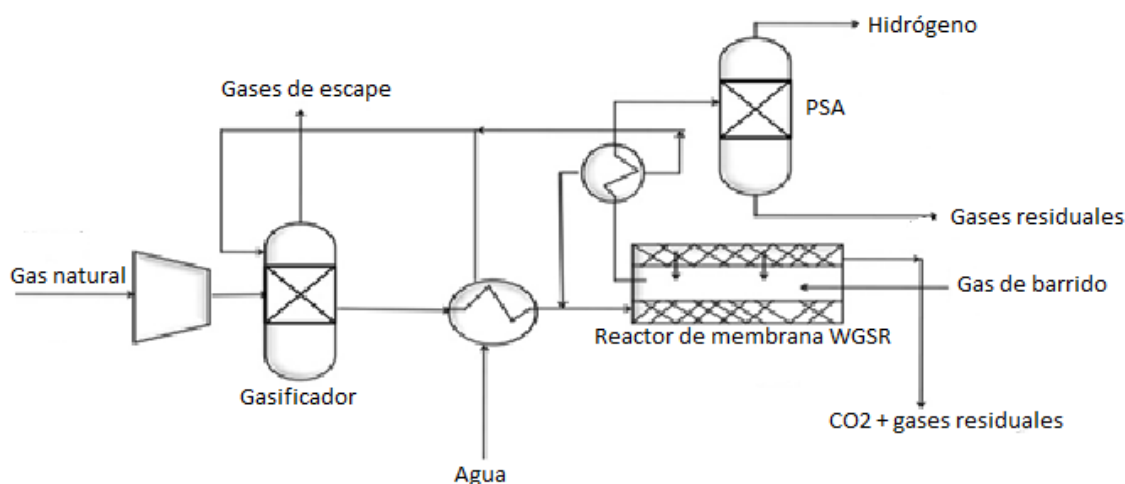


Figura 5.3- Proceso de WGSR con reactor de membrana incorporado con reformado de gas natural, adaptado ref [10].

5.4.2. Tipos de membranas

La producción de H_2 y su pureza está muy ligada al tipo de membrana empleada en el reactor. Es importante que la membrana escogida cumpla con la mayoría de las características citadas anteriormente para un mayor rendimiento en el WGSR.

Existen varios tipos de membranas para WGSR, cada una con sus ventajas y desventajas. Por ejemplo, las membranas densas tienen alta selectividad pero baja permeabilidad a causa de los bajos coeficientes de difusión para los gases en sólidos; o las membranas Pd-Ag tienen espesores mínimos, permeabilidad de hidrógeno alta, una buena selectividad de separación y alta integridad mecánica pero su durabilidad es moderada y su fragilidad elevada.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

También se utilizan membranas cerámicas y zeolíticas (la ZSM-5) que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente.

La tabla 5.3 muestra las principales membranas empleadas en el WGSR.

Propiedades	Pd-Ag	Pd-Cu	Silicio (dopado)	Pd-cerámica	ZSM-5
Temperatura	623-823	1173	423-523	773	673
Espesor (μm)	103	125	5	28	0,4-3,8
Permeabilidad mol $\text{H}_2/\text{m}^2\text{S}^{-1}\text{Pa}^{0,5}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-4}$	5×10^{-8}	$2,3 \times 10^{-7}$	1×10^{-7}
Separación selectiva	30-200	3000	>10	5	13
Durabilidad	2-3	7	>5	3	1
Coste	Moderado	Moderado	Bajo	Moderado	Bajo

Tabla 5.3-Propiedades de los materiales de membrana usados en WGSR, adaptado ref [10].

Es muy importante tener en cuenta el efecto que pueden provocar las impurezas de la mezcla gaseosa del WGSR en las membranas.

La permeabilidad del Pd puede verse disminuida por la adsorción de componentes tales como C, S, CO y CO_2 a temperaturas superiores a 823K.

Aunque a bajas concentraciones, el vapor de agua y CO_2 tienen efectos adversos mínimos sobre el rendimiento de la membrana, a concentraciones más altas y temperaturas en torno a 908-1038 K, el vapor de alta presión o el CO_2 pueden ser responsables de picaduras en la superficie de las membranas Pd-Cu. Los diferentes estudios realizados han comprobado que los efectos negativos del vapor y del CO_2 son mayores para membranas de espesor fino.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

Para reducir los problemas que pueda generar el azufre a las membranas, se aplican películas submicrónicas de Pt y Pd, evitando pérdidas de eficiencia debido a componentes como H₂S.

Por último, es igual de importante valorar la compatibilidad entre catalizador y membrana, ya que una mala elección disminuiría de forma notable el rendimiento del reactor. En la tabla 5.4 se pueden ver las principales combinaciones de catalizadores y membranas para la producción de H₂ puro.

Material de la membrana	Catalizador del WGSR	Temperatura	Pureza H ₂ %mol	Conversión CO %mol	Selectividad H ₂ %mol	Recovery H ₂ %mol
Pd-Ag	Ni	550	99,9	98,5	69	43 (320°C)
Pd-Cu	Cu-Ce	900	99,9	65	99	85
	Ni-Cu	850	99,9			
Pd-cerámica	Cu-Zn	280	97	93	80	90
	Pd-Cu/Al ₂ O ₃	400	99,5	82		>80
Silicio	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	250	99	95	45	>75
	Pt/Al ₂ O ₃		250	80	70	60
Zeolitas	Fe/CO	350	94	75	>50	>80
	Y-Al ₂ O ₃	500	99,5	69,1	31,2	>80

Tabla 5.4-Rendimientos de proceso según combinación de catalizador y membrana, adaptado ref [10].

5.5 RESULTADOS

El reactor de membrana estudiado a continuación está compuesto por un catalizador con alto contenido en hierro. Esto es debido a la alta comercialización de este tipo de catalizadores respecto a otros materiales del mercado, lo que supone una ventaja económica al estar más desarrollado a nivel industrial. Además la desactivación de este tipo de catalizadores es mínima, y además, el azufre, que es uno de los principales factores que contribuyen a la desactivación, no se encuentra presente en la mezcla de gases que reaccionan en el interior del reactor al estar el WGSR funcionando en modo shift dulce.

La membrana empleada en el modelo está compuesta por paladio y plata. Al igual que el catalizador, su elección se debe a su mayor nivel de comercialización respecto otro tipo de membranas. Además, las propiedades de este tipo de membrana son buenas y ofrecen altos niveles de conversión de CO y de pureza del hidrógeno.

En el caso de la membrana, su elección es un factor más determinante respecto a la elección del catalizador, tanto a nivel económico como de viabilidad, ya que los reactores de membrana todavía están en fase experimental en todo el mundo y su desarrollo no es el óptimo para la separación de hidrógeno.

6. CASO DE ESTUDIO

El objetivo del presente capítulo es presentar y analizar la simulación de un WGSR basado en un reactor de membrana, encargado de producir hidrógeno y dióxido de carbono en un solo dispositivo, y que forma parte de una central de ciclo combinado con gasificación integrada.

Para ello, primero se hace una descripción física del modelo empleado durante el estudio, que incluye las dimensiones geométricas, los materiales que componen el reactor y el tipo de membrana utilizada para la separación del hidrógeno.

Después, se muestra la composición molar de alimentación de los reactivos y del gas de barrido (encargado de transportar el hidrógeno separado por la membrana) utilizados durante el análisis.

Por último, el objetivo final es encontrar los parámetros de operación, que hacen óptima la conversión de CO a CO₂ y la producción de H₂. Para ello, se hace uso de los balances de materia y energía dentro del reactor, pudiendo así analizar composición, temperatura de los gases y rendimiento de conversión a lo largo del WGSR.

6.1. MODELO FÍSICO DEL REACTOR

El reactor de membrana utilizado como WGSR, está formado por dos tubos concéntricos:

1. **Tubo exterior** de acero inoxidable, constituye la carcasa del reactor. En su interior tiene lugar la reacción de desplazamiento gas-agua, que convierte el CO en CO₂.
2. **Tubo interior** es la membrana selectiva de hidrógeno del reactor. Está compuesta por una aleación de metal noble de Paladio y plata. En su interior se encuentra el H₂ producido durante la reacción, y separado por la membrana Pd-Ag.

El catalizador se encuentra en el tubo exterior, ya que con esta configuración, el intercambio de calor entre la zona de reacción y el horno se hace más eficiente. Además, el área de membrana también tiene una buena utilización durante el proceso.

El modelo escogido, presenta un comportamiento estacionario y no isotérmico, y cumple las siguientes hipótesis:

- La membrana de Pd-Ag posee una selectividad infinita del H_2 comparada con la de los otros compuestos que hay en el reactor. Solo el H_2 a traviesa el tubo interior.
- Las dispersiones y perfiles radiales de las temperaturas y concentraciones de los compuestos pueden ser despreciadas respecto a las axiales.
- La presión permanece constante en la zona de permeación del H_2 (en el interior del tubo interior).

Las dimensiones geométricas del reactor son las siguientes:

- Longitud: $L = 50$ cm
- Diámetro exterior de la membrana: $d_{mo} = 1$ cm
- Espesor de la membrana: $e_m = 60$ μm
- Diámetro interior de la carcasa: $d_{si} = 2$ cm

En la figura 6.1 se muestra el modelo de reactor de membrana empleado en la simulación.

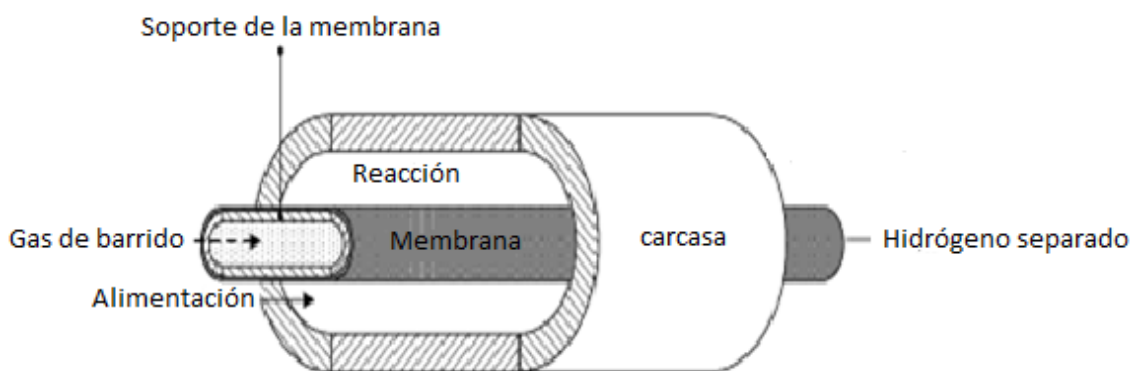


Figura 6.1-Reactor de catalítico de membrana Pd-Ag, adaptado [ref 19].

6.2. COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE ALIMENTACIÓN

Durante la simulación se han tenido en cuenta dos corrientes de alimentación de diferentes composiciones, de tal forma que la relación de la cantidad de moles de alimentación de CO y H₂O sea la misma siempre ($F_r = 1$). El motivo por el que el F_r escogido no es el valor de ELCOGAS ($F_r = 2,89$) se debe a que el objetivo principal del caso de estudio es optimizar el rendimiento del modelo a partir de sus parámetros operacionales, siendo $F_r = 1$ un valor adecuado para el análisis:

Composición molar 1:	Composición molar 2:
CO (%) → 50	CO (%) → 20
H ₂ O (%) → 50	H ₂ O (%) → 20
CO ₂ (%) → 0	CO ₂ (%) → 10
H ₂ (%) → 0	H ₂ (%) → 50

La mezcla 1 solo contiene reactivos (CO y H₂O) y se utiliza como referencia para comprender el funcionamiento del reactor de membrana y su dependencia con los diferentes parámetros de operación, que influyen en el rendimiento del sistema.

La mezcla 2 presenta una composición característica de un proceso de reformado, con gran aplicación a nivel industrial.

Un gas de barrido con una baja tasa de flujo de H₂ es empleado en el modelo:

$$F_{H_2_sweep} = 10^{-5} * F_{CO_feed}$$

Normalmente, la presencia de gas de barrido (que implica el uso de un gas inerte como el N₂) reduce la presión parcial del H₂ permeado, mejorando el proceso de separación, pero reduciendo el nivel de pureza del hidrógeno.

6.3.ECUACIONES DEL MODELO

En la tabla 6.1, que se muestra continuación, se recogen todas las fórmulas utilizadas para el estudio del modelo.

$$A_{carcasa} = \pi * d_{si} * L \quad \text{Área de la carcasa} \quad [Ec-6.26]$$

$$A_{memb} = \pi * d_{mo} * L \quad \text{Área de la membrana} \quad [Ec-6.19]$$

$$A_r = \frac{\pi}{4} * (d_{si}^2 - d_{mo}^2) \quad \text{Área de la zona de reacción} \quad [Ec-6.14]$$

$$-\sum(F_i * C_{pi}) * \frac{dT_p}{dz} + \frac{U_{membrana} * A_{membrana}}{f_{CO_{feed}}} (T_r - T_p) + \frac{A_{membrana}}{f_{CO_{feed}}} * J_{H_2 Sievert} * (\Delta H_{reacción} - -\Delta H_{permeación}) = 0 \quad \text{Balance de energía en la zona del H}_2 \text{ separado} \quad [Ec-6.27]$$

$$-\sum(F_i * C_{pi}) * \frac{dT_r}{dz} + Da * R_{co} * (-\Delta H_{reacción}) + \frac{U_{carcasa} * A_{carcasa}}{f_{CO_{feed}}} (T_f - T_r) - \frac{U_{membrana} * A_{membrana}}{f_{CO_{feed}}} (T_r - T_p) = 0 \quad \text{Balance de energía en la zona de reacción} \quad [Ec-6.25]$$

$$-\frac{df_i}{dz} + v_i * r_{co} * Da = 0 \quad \text{for } i \neq H_2 \quad \text{Balance de masa} \quad [Ec-6.1]$$

$-\frac{df_{H2}}{dz} + v_i * r_{CO} * Da + \frac{J_{H2} Sievert * A_{memb}}{f_{CO_{feed}}} = 0$	Balance de masa	[Ec-6.2]
$-\frac{dF_i}{dz} + v_i * R_{CO} * Da = 0 \quad \text{for } i \neq H_2$	Balance de masa adimensional	[Ec-6.6]
$-\frac{dF_{H2}}{dz} + v_i * R_{CO} * Da + \frac{J_{H2} Sievert * A_{memb}}{f_{CO_{feed}}} = 0$	Balance de masa adimensional	[Ec-6.7]
$F_i = \frac{f_i}{f_{CO_{feed}}}$	Cantidad molar adimensional	[Ec-6.3]
$f_t = \frac{f_i}{x_i}$	Cantidad molar total	[Ec-6.15]
$F_{tot} = F_{CO} + F_{H2O} + F_{CO2} + F_{H2}$	Cantidad molar total adimensional	[Ec-6.16]
$R_{CO} = \frac{r_{CO}}{r_{CO_{z=0}}}$	Cinética de reacción adimensional	[Ec-6.4]
$r_{CO_{z=0}} = \frac{-0,92e^{\frac{454,3}{T_f}} PCOPH2O(1 - (PCO2/PCO)/(PH2/PH2O)(1/Kequilibrium))}{(1 + 2,2e^{\frac{101,5}{T_f}} PCO + 0,4e^{\frac{158,3}{T_f}} PH2O + 0,0047e^{\frac{2737,9}{T_f}} PCO2 + 0,05e^{\frac{1596,1}{T_f}} PH2)^2}$	Cinética de reacción Z=0	[Ec-6.8]
$C = \frac{1000}{T_f - 1}$	Constante	[Ec-6.10]
$K_{eq} = e^{(C(0,63508 - 0,29353 * C) + 4,1778) + 0,31688}$	Constante de equilibrio	[Ec-6.9]

$\%CO_{conv} = \frac{(f_{CO}-FCO*f_{CO})}{f_{CO}}$	Conversión de CO	[Ec-6.24]
$X_i = \frac{F_i}{F_{tot}}$	Fracciones molares	[Ec-6.17]
$J_{H2Siev} = \frac{Pe_0 * e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{e_m} (\sqrt{PH_{2react}} - \sqrt{PH_{2perm}})$	Flujo de penetración de H ₂	[Ec-6.18]
$Z = \frac{z}{L}$	Longitud adimensional	[Ec-6.5]
$Da = \frac{r_{CO_{Z=0}} * V_r}{f_{CO_{feed}}}$	Número Damköhler	[Ec-6.12]
$Y = \frac{y_1}{y_2}$	Parámetro Y	[Ec-6.21]
$y_1 = \frac{J_{H2Siev} * A_{memb}}{FCO}$	Parámetro y1	[Ec-6.22]
$y_2 = y_1 + FH_{2_sweep}$	Parámetro y2	[Ec-6.23]
$PH_{2perm} = P_{perm} * Y$	Presión del hidrógeno separado	[Ec-6.20]
$P_i = x_i * P_t$	Presiones parciales	[Ec-6.11]
$V_r = \frac{\pi}{4} * (d_{si}^2 - d_{mo}^2) * L$	Volumen de la zona de reacción	[Ec-6.13]

tabla 6.1-Ecuaciones del modelo

6.4. BALANCE DE MASA

El balance de masa para cada compuesto de la reacción es el siguiente:

$$-\frac{df_i}{dz} + v_i * r_{co} * Da = 0 \quad \text{for } i \neq H_2 \quad [Ec-6.1]$$

$$-\frac{df_{H_2}}{dz} + v_i * r_{co} * Da + \frac{J_{H_2} \text{Sievert} * A_{memb}}{f_{co_{feed}}} = 0 \quad [Ec-6.2]$$

Para solucionar el balance se procede a adimensionalizar la ecuación. Para ello, se realiza el cálculo de las siguientes variables adimensionales:

$$F_i = \frac{f_i}{f_{co_{feed}}} \quad [Ec-6.3]$$

$$R_{co} = \frac{r_{co}}{r_{co_{z=0}}} \quad [Ec-6.4]$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad [Ec-6.5]$$

Balance de masa adimensional:

$$-\frac{dF_i}{dZ} + v_i * R_{co} * Da = 0 \quad \text{for } i \neq H_2 \quad [Ec-6.6]$$

$$-\frac{dF_{H_2}}{dZ} + v_i * R_{co} * Da + \frac{J_{H_2} \text{Sievert} * A_{memb}}{f_{co_{feed}}} = 0 \quad [Ec-6.7]$$

El primer término $\left[\frac{dF_i}{dZ} \right]$ del balance de masa representa la variación de la cantidad molar de cada compuesto a lo largo de la dimensión longitudinal del reactor.

El segundo término $[v_i * R_{co} * Da]$ del balance de masa representa el efecto de la reacción química sobre los compuestos que se encuentran en el reactor.

V_i puede tomar dos valores en función del tipo de compuesto analizado:

- En el caso de los productos de la reacción (CO_2 y H_2): $V_i = +1$.
- En el caso de los reactivos de la reacción (CO y H_2O): $V_i = -1$.

Para un primer cálculo de la cinética de la reacción empleamos la ecuación 6.8:

$$rCO_{z=0} = \frac{-0,92e^{\frac{454,3}{T_f}} PCOPH_2O(1 - (PCO_2/PCO)/(PH_2/PH_2O)(1/Kequilibrium))}{(1 + 2,2e^{\frac{101,5}{T_f}} PCO + 0,4e^{\frac{158,3}{T_f}} PH_2O + 0,0047e^{\frac{2737,9}{T_f}} PCO_2 + 0,05e^{\frac{1596,1}{T_f}} PH_2)^2}$$

[Ec-6.8]

La constante de equilibrio K_{eq} se determina con la ecuación 6.9:

$$K_{eq} = e^{(C(C*0,63508-0,29353*C)+4,1778)+0,31688)} \quad [Ec-6.9]$$

Y la ecuación que sirve para hallar la variable C es:

$$C = \frac{1000}{T_f - 1} \quad [Ec-6.10]$$

6.4.1. Temperatura y presión de entrada de los gases

La temperatura (T_f), usada en las ecuaciones 6.8 y 6.10, es la de entrada de los gases al reactor y se denomina temperatura de horno.

El rango de temperaturas de T_f debe ser 220-320°C para que la reacción se pueda llevar a cabo y el rendimiento de conversión del CO sea máximo.

La reacción de desplazamiento gas-agua es exotérmica por lo que su rendimiento es mayor a temperaturas bajas. Sin embargo, dado que las composiciones estudiadas tienen mismo porcentaje de CO y H₂O, es importante mantener una temperatura elevada que impida el desarrollo de fuertes reacciones exotérmicas secundarias que dan lugar a coque y desactivan la conversión, y siempre teniendo en cuenta la temperatura máxima de los materiales del reactor (530°C aproximadamente).

La presión de alimentación de los gases de entrada al reactor también es necesaria conocerla para el cálculo de las presiones parciales.

En este caso, para que la reacción se desarrolle correctamente y el rendimiento sea el adecuado, el rango de presiones de P_t debe ser 200-3000 kPa.

Cuanto mayor sea la diferencia de presiones entre el lado de la reacción (tubo exterior) y el de H₂ separado (tubo interior) mayor será el flujo de hidrógeno capturado por la membrana. Sin embargo, si la presión es demasiado elevada, la estabilidad de la membrana puede verse reducida de forma considerable, reduciendo su ciclo de vida.

Por tanto, la elección de la temperatura de entrada y la presión de alimentación son vitales para el desarrollo de la reacción en el reactor.

Por último, solo quedan por calcular las presiones parciales para obtener el parámetro r_{CO} . Empleando la presión de alimentación P_t y las fracciones molares de los reactivos:

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} * P_t \quad [Ec-6.11]$$

$$P_{CO} = x_{CO} * P_t$$

$$P_{H_2} = x_{H_2} * P_t$$

$$P_{H_2O} = x_{H_2O} * P_t$$

6.4.2. Grupo adimensional Damkhöler

El grupo adimensional Damkhöler (Da) es:

$$Da = \frac{r_{CO_{Z=0}} * V_r}{f_{CO_{feed}}} \quad [Ec-6.12]$$

El número adimensional Damkhöler, es un parámetro que relaciona los tiempos característicos de la dinámica de fluidos y de la reacción, con el fin de interpretar la tasa de separación del H_2 y la velocidad de reacción, para poder llevar a cabo un correcto diseño del reactor.

- Si $Da > 1$, la velocidad de flujo en el lado de la reacción aumenta, de tal forma que el H_2 es separado por la membrana en un intervalo de espacio muy corto, dejando inutilizado gran parte del reactor. Diseño inadecuado del modelo.
- Si $Da = 1$, los tiempos característicos de la velocidad de flujo y de la reacción son iguales, y por lo tanto todo el H_2 que se va produciendo es separado por la membrana de manera uniforme a lo largo de todo el reactor. El diseño del reactor sería el idóneo.
- Si $Da < 1$, la velocidad de flujo en el lado de la reacción disminuye y el tiempo de residencia aumenta, de tal forma que no todo el H_2 producido es separado por la membrana al final del reactor. Valores de Da un poco menores que 1 pueden ser considerados para el diseño de reactores de membrana.

6.4.3. Cálculo del parámetro adimensional R_{CO}

El volumen y área de la zona de reacción del reactor son:

$$Vr = \frac{\pi}{4} * (d_{si}^2 - d_{mo}^2) * L \quad [Ec-6.13]$$

$$Ar = \frac{\pi}{4} * (d_{si}^2 - d_{mo}^2) \quad [Ec-6.14]$$

Es necesario realizar un cálculo del número de moles inicial de cada compuesto para poder adimensionalizar el flujo de moles de cada compuesto y después calcular las fracciones molares que van a ser usadas más tarde en el cálculo de r_{CO} .

Primero se halla $f_{CO} = f_{CO_feed}$ (número de moles inicial de CO) despejando de la ecuación 6.12 y tomando un valor $Da = 1$ (diseño correcto):

$$f_{CO} = \frac{-r_{CO_{z=0}} * Vr}{Da}$$

Con f_{CO} podemos determinar f_t (número de moles totales de alimentación) para poder calcular el resto de parámetros f_i :

$$f_t = \frac{f_{CO}}{x_{CO}} \quad [Ec-6.15]$$

$$f_{H2O} = f_t * x_{H2O}$$

$$f_{CO2} = f_t * x_{CO2}$$

$$f_{H2} = f_t * x_{H2}$$

El siguiente paso es adimensionalizar la cantidad de flujo molar de cada compuesto utilizando f_{CO} , a partir de la ecuación 6.3:

$$FCO = \frac{f_{CO}}{f_{CO}} \quad [Ec-6.3]$$

$$FH2O = \frac{f_{H2O}}{f_{CO}}$$

$$FCO2 = \frac{f_{CO2}}{f_{CO}}$$

$$FH2 = \frac{f_{H2}}{f_{CO}}$$

Ahora se calculan las fracciones molares a partir de F_{tot} :

$$F_{tot} = F_{CO} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{H_2} \quad [Ec-6.16]$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{tot}} \quad [Ec-6.17]$$

$$X_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{F_{tot}}$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{tot}}$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{tot}}$$

Y con las nuevas fracciones molares calculas se determinan las presiones parciales de cada compuesto:

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} * P_t \quad [Ec-6.11]$$

$$P_{CO} = X_{CO} * P_t$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} * P_t$$

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} * P_t$$

Con las presiones halladas anteriormente, se calcula r_{CO} con la ecuación 6.8 y se adimensionaliza el parámetro para su uso en el balance de masa adimensional mediante la ecuación 6.4:

$$RCO = \frac{r_{CO}}{r_{CO,z=0}} \quad [Ec-6.4]$$

6.4.4. Separación del hidrógeno a través de la membrana

El tercer término $\left[\frac{J_{H_2} \text{Sievert} * A_{memb}}{f_{CO_{feed}}} \right]$ del balance de masa representa la penetración de hidrógeno a través de la membrana de Pd-Ag.

La membrana Pd-Ag presenta selectividad infinita para el H_2 . Además, la plata permite aumentar la durabilidad de la membrana sin afectar su nivel de selectividad. Sin embargo, en este tipo de membranas, se observa una disminución de la penetración de H_2 a través de la membrana, debido a la presencia de CO a bajas temperaturas, otro motivo por el cual la temperatura de los gases no debe ser excesivamente baja.

El flujo de penetración de H₂ a través de la membrana Pd-Ag es expresado en términos de la ley de Sievert:

$$J_{H2perm} = J_{H2Sievert} = \frac{Pe_0 * e^{(-\frac{E}{RT})}}{e_m} (\sqrt{PH2_{react}} - \sqrt{PH2_{perm}}) \quad [Ec-6.18]$$

El área de penetración de la membrana es:

$$A_{memb} = \pi * d_{mo} * L \quad [Ec-6.19]$$

Para realizar el cálculo se utilizan los siguientes valores:

$$Pe_0 = 970 \text{ nmol/m s Pa}^{0.5}$$

$$E/R = 3,098 \text{ K}$$

$$PH2_{react} = PH2$$

$$PH2_{perm} = P_{perm} * Y \quad [Ec-6.20]$$

$$Y = \frac{y_1}{y_2} \quad [Ec-6.21]$$

$$y_1 = \frac{J_{H2Sievert} * A_{memb}}{FCO} \quad [Ec-6.22]$$

$$y_2 = y_1 + FH2_{sweep} \quad [Ec-6.23]$$

6.5. RESULTADOS DEL BALANCE DE MASA

Una vez realizado los cálculos iniciales, se lleva a cabo la integración de la ecuación diferencial del balance de masa adimensional desde el inicio hasta el final del reactor. Su solución se realiza con el software Matlab.

Para el análisis del funcionamiento del modelo empleado durante la simulación se representan gráficas (para los dos tipos de mezclas) de la evolución de las presiones parciales de CO, H₂ y CO₂ a lo largo del reactor, así como la conversión de CO llevada a cabo en el WGSR de membrana catalítica, para diferentes valores de temperatura de horno (T_f), presión total de alimentación (P_t), número adimensional Damköhler (Da) y presión en la zona de permeación de hidrógeno (P_{perm}). Durante el estudio se han escogido valores extremos de cada parámetro para poder apreciar bien las diferencias presentes entre los distintos casos.

Cabe destacar que los resultados obtenidos de forma experimental no son exactamente los mismos que los resultados teóricos debido a la simplicidad del cálculo del balance de masa realizado. Además, debido a la longitud del proyecto y el espacio de tiempo disponible para realizarlo, no se ha implementado un algoritmo para resolver el balance de energía dentro del reactor, afectando ligeramente a los resultados obtenidos en el balance de masa.

La conversión de monóxido de carbono se ha determinado de la siguiente forma:

$$\%CO_{conv} = \frac{(f_{CO} - F_{CO})}{f_{CO}} \quad [Ec-6.24]$$

6.5.1. Influencia de la temperatura de horno

En este apartado se explica la repercusión de la temperatura de horno en la evolución de las presiones parciales (en kPa) de CO, H₂ y CO₂; y en la conversión de CO a CO₂ en el reactor.

Los datos utilizados para el análisis de la evolución de las dos mezclas a lo largo del modelo en función de T_f son:

$$P_t = 1500 \text{ kPa}$$

$$Da = 1$$

$$P_{perm} = 100 \text{ kPa}$$

Y el resto de parámetros calculados anteriormente durante el proceso de solución del balance de masa.

Como se ha expuesto anteriormente, el rango de T_f debe ser 220-320°C. El límite inferior viene marcado por la energía de activación de la reacción de desplazamiento gas-agua, y el límite superior por las reacciones secundarias exotérmicas que se producen a altas temperaturas que generan cantidades de coque capaces de desactivar el catalizador, disminuyendo el rendimiento del reactor; y por el límite de las temperaturas que soportan los materiales del reactor (en torno a 530°C).

A continuación se muestran 2 casos diferentes para cada mezcla en función de la T_f escogida:

Mezcla 1

En la figura 6.2 el proceso es realizado a 220°C y en la figura 6.3 a 320°C, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) nulo.

Como se puede observar, la conversión de CO a 320°C es superior a 220°C. Aunque la reacción de desplazamiento gas-agua es exotérmica, lo que conlleva un mayor rendimiento a bajas temperaturas, la velocidad de reacción es mucho mayor a temperaturas altas, siendo así la transformación de CO a CO_2 más rápida a 320°C y obteniendo un porcentaje de conversión un poco mayor que a 220°C.

Sin embargo, es aconsejable utilizar una temperatura de horno de 280°C para garantizar que no se lleguen a producir reacciones exotérmicas secundarias que den lugar a coque y disminuyan el rendimiento del reactor de membrana.

La presión parcial de H_2 aumenta rápidamente de cero (no hay productos al principio del reactor) hasta 100 kPa, momento en el cuál el hidrógeno empieza a ser separado por la membrana de Pd-Ag debido a la diferencia de presiones, y se mantiene constante hasta el final del reactor.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

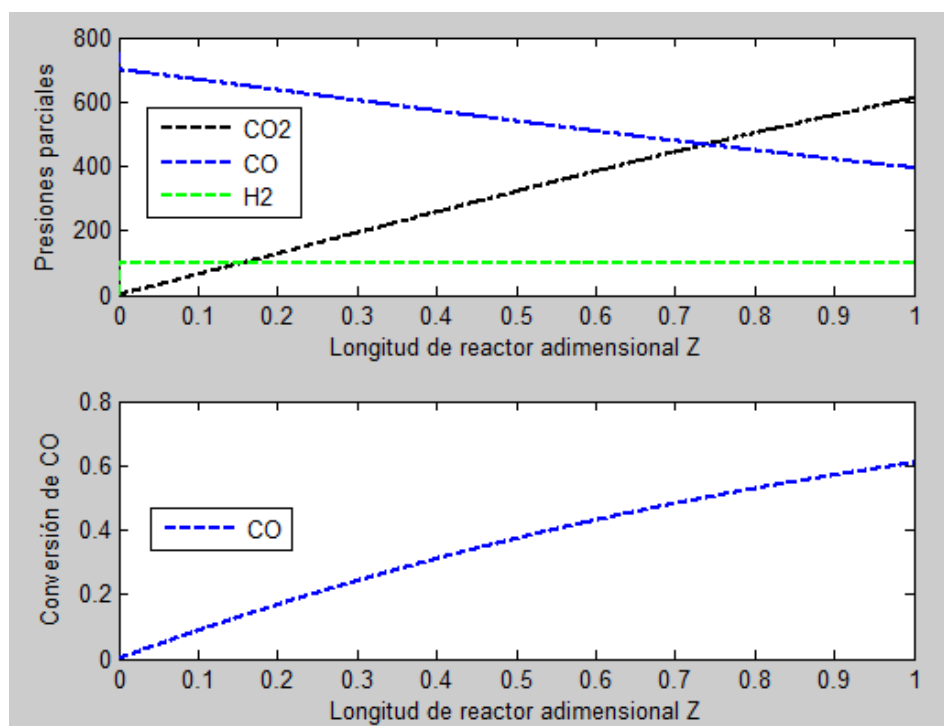


Figura 6.2

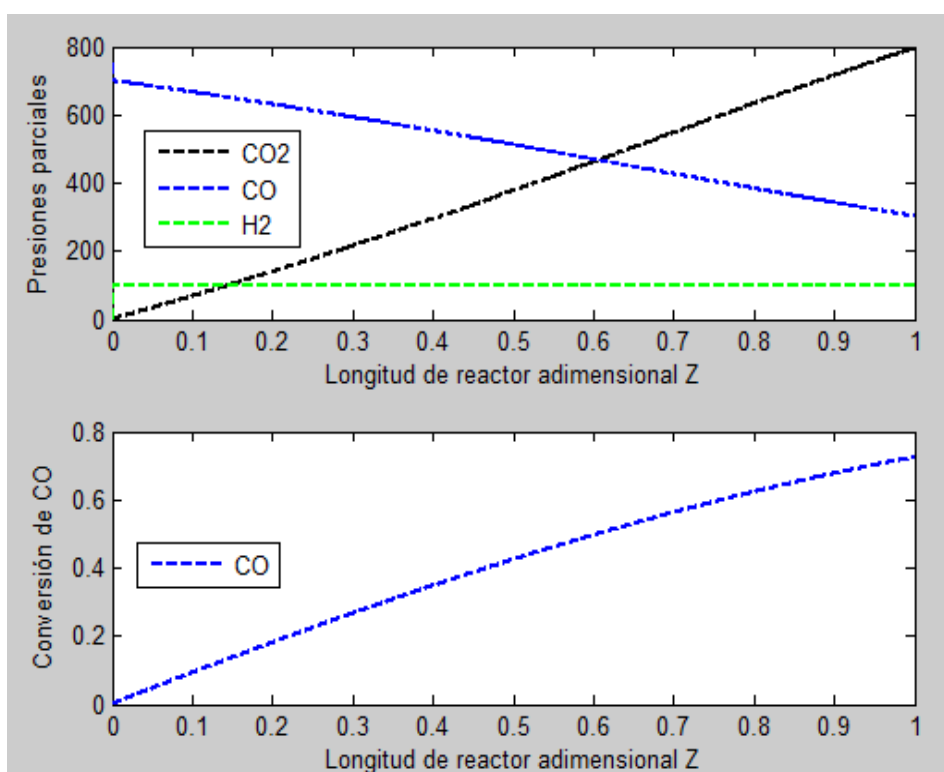


Figura 6.3

Mezcla 2

En la figura 6.4 el proceso es realizado a 220°C y en la figura 6.5 a 320°C, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) distinto de cero.

Para la mezcla 2, la influencia de la T_f es insignificante, ya que la diferencia de presiones parciales y de conversión de CO es prácticamente nula entre ambas temperaturas.

Aun así, la diferencia del comportamiento de la reacción es notable entre la mezcla 1 y la mezcla 2. La principal causa es la presencia de H_2 y CO_2 en el flujo de alimentación al reactor, que promueve el desplazamiento de la reacción hacia la derecha favoreciendo su desarrollo a lo largo del modelo. A su vez, el flujo de alimentación de CO y H_2O será menor. Como consecuencia, las presiones parciales de CO son menores y las de CO_2 mayores para la mezcla 2 respecto a la mezcla 1. Además la conversión de CO es también superior para la mezcla 2, aproximándose al 100% de conversión al final del reactor.

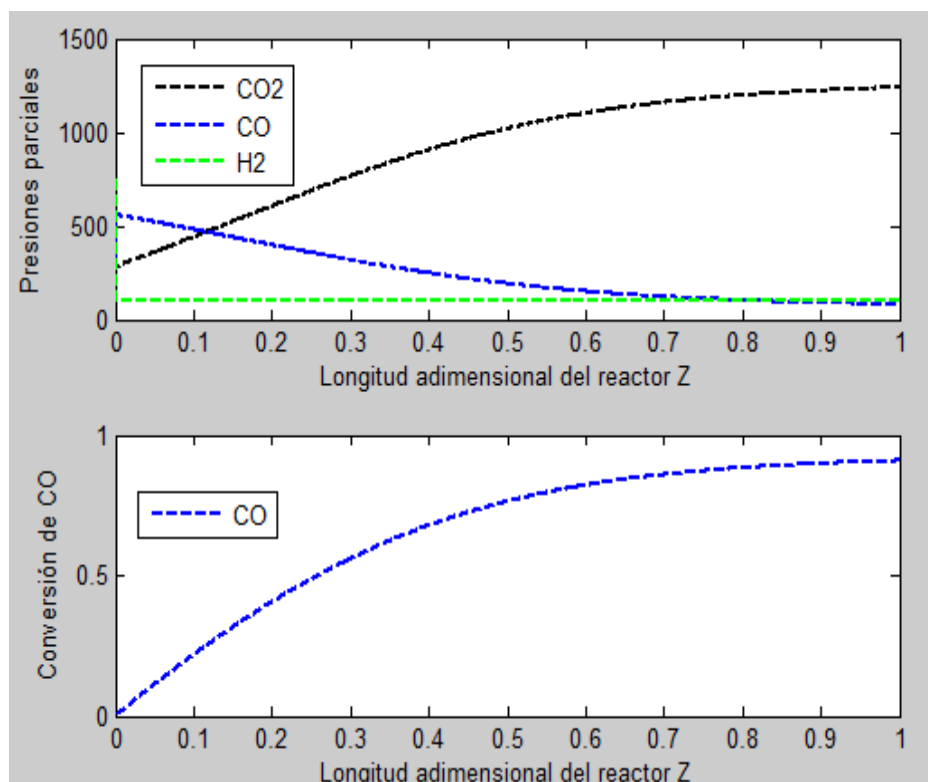


Figura 6.4

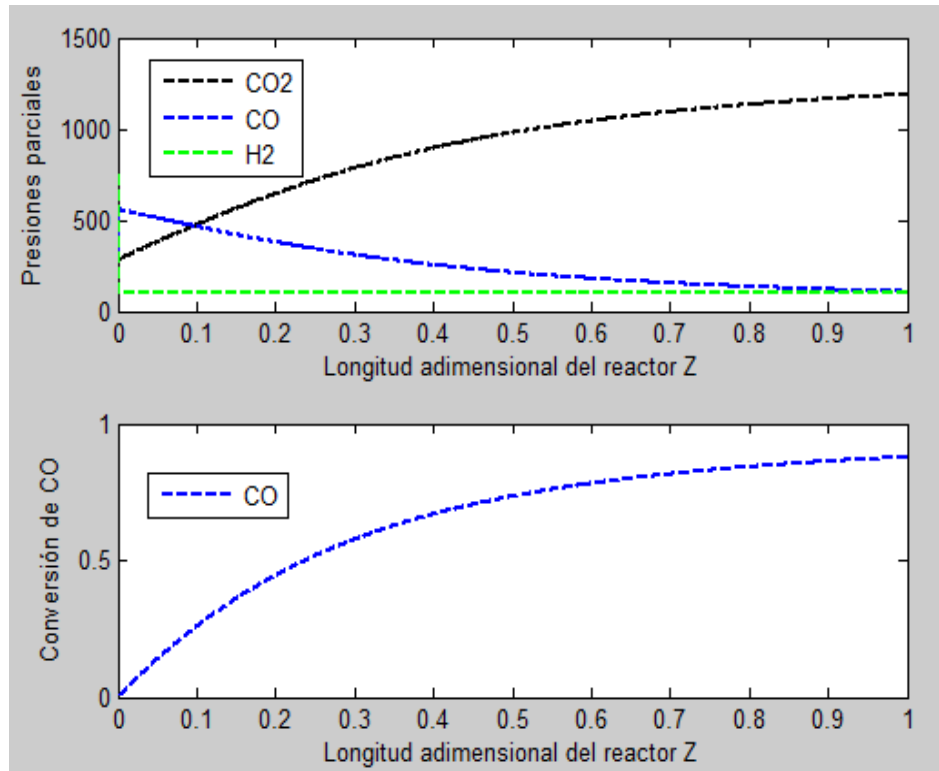


Figura 6.5

6.5.2. Influencia de la presión de alimentación

Durante este apartado se muestra la repercusión de la presión de alimentación en la evolución de las presiones parciales (en kPa) de CO , H_2 y CO_2 ; y en la conversión de CO a CO_2 en el modelo empleado.

Los datos utilizados para el análisis de la evolución de los dos tipos de mezclas a lo largo del reactor en función de P_t son:

$$T_f = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$Da = 1$$

$$P_{perm} = 100\text{ kPa}$$

Y el resto de parámetros calculados anteriormente durante el proceso de solución del balance de masa.

Como se explicó con anterioridad, el rango de P_t debe ser 200-3000 kPa para que la separación de hidrógeno y la conversión del monóxido de carbono tengan lugar en el reactor.

La presión de alimentación siempre debe ser mayor a la presión en la zona del hidrógeno separado, para permitir el flujo de H_2 a través de la membrana por diferencia de presiones. Cuanto mayor sea esta diferencia entre ambos lados del reactor, mayor será la cantidad de hidrógeno permeado por la membrana. Sin embargo, un aumento excesivo de la presión de alimentación podría repercutir en la estabilidad de la membrana, causando un deterioro de sus propiedades de selectividad y permeación del hidrógeno.

De nuevo se muestran 2 casos diferentes para cada mezcla, en este caso en función de la P_t escogida para el estudio:

Mezcla 1

En la figura 6.6 el proceso es realizado a 200 kPa y en la figura 6.7 a 3000 kPa, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) nulo.

Como se puede apreciar, para una P_t de 200 kPa la presión parcial del CO apenas disminuye, y por ello el aumento desde cero de la presión parcial del CO_2 es insignificante. Esto quiere decir que la reacción de desplazamiento gas-agua ha tenido un rendimiento muy pobre, hecho que se puede corroborar observando la baja proporción de CO convertido en CO_2 al final del reactor (menor del 40%).

La consecuencia de la baja eficiencia de la reacción es debido a la baja presión de alimentación empleada, lo que conlleva una diferencia de presiones entre los dos lados de la membrana muy baja, y el hidrógeno separado es muy escaso. Cuanto más H_2 haya en la zona de reacción, menor será la velocidad de reacción de desplazamiento gas-agua, y menos CO_2 habrá al final del reactor.

Pero para una presión de 3000 kPa, la diferencia de presiones entre ambas zonas del modelo, es suficientemente alta para que prácticamente todo el hidrógeno producido sea separado por la membrana, y la conversión de CO sea bastante más elevada que en el anterior caso (cerca al 80%).

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

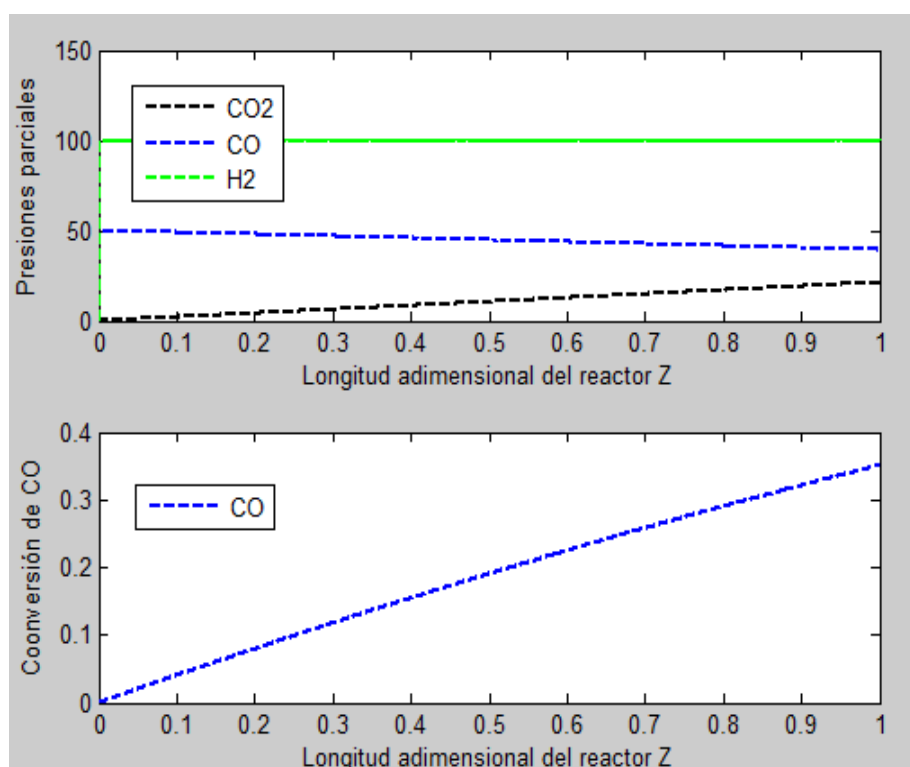


Figura 6.6

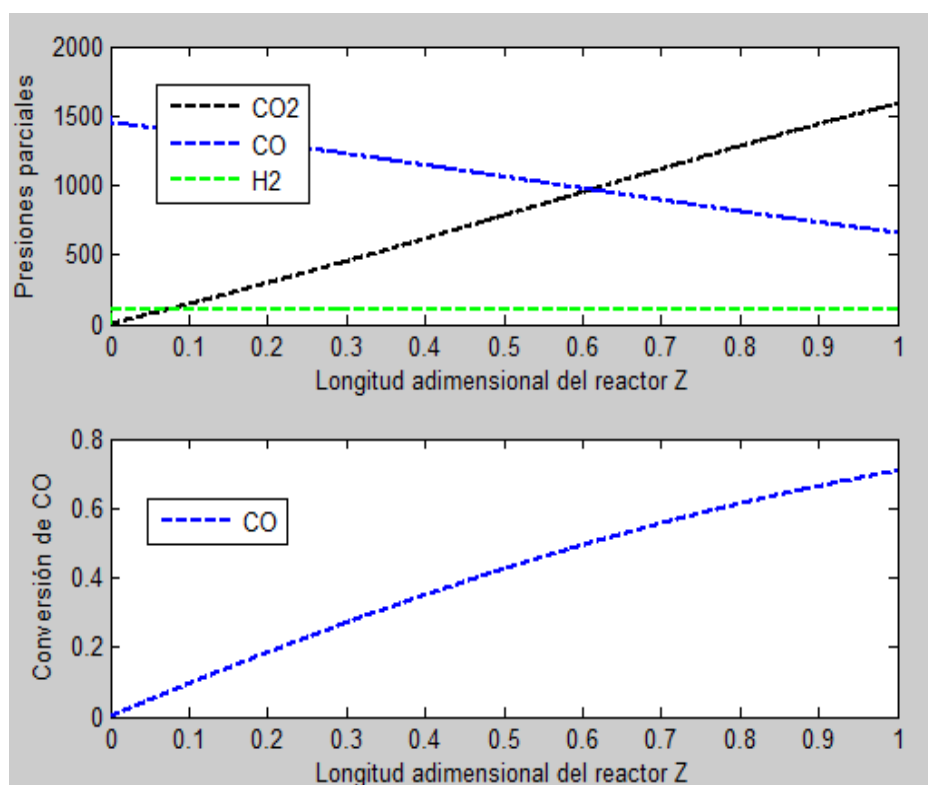


Figura 6.7

Mezcla 2

En la figura 6.8 el proceso es realizado a 200 kPa y en la figura 6.8 a 3000 kPa, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) distinto de cero.

En este caso, una presión de alimentación muy baja afecta a la reacción de los componentes de la mezcla 2 de la misma manera que para la mezcla 1. El motivo, el mismo que el caso anterior, una diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana muy baja, perjudicando la conversión de CO y la separación de H_2 .

Aun así, de nuevo para la mezcla 2, el porcentaje de conversión de CO y las presiones parciales del CO_2 son mayores que para la mezcla 1, dada la presencia de H_2 y CO_2 al principio del reactor.

Para presiones de alimentación elevadas el grado de conversión de CO se aproxima al 100% (a 3000 kPa).

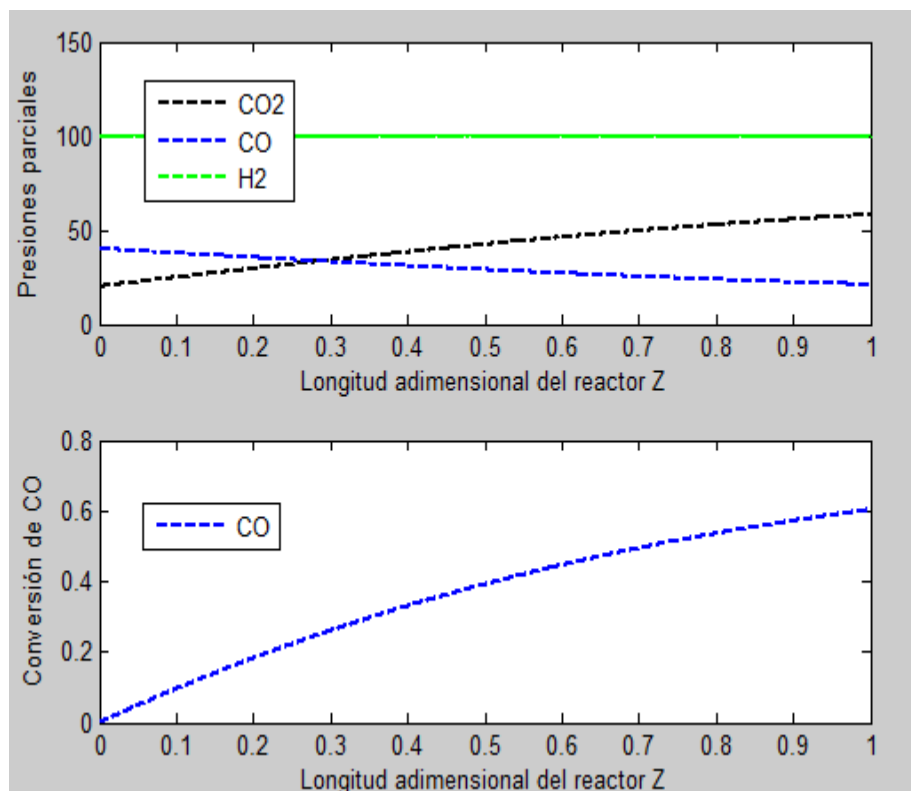


Figura 6.8

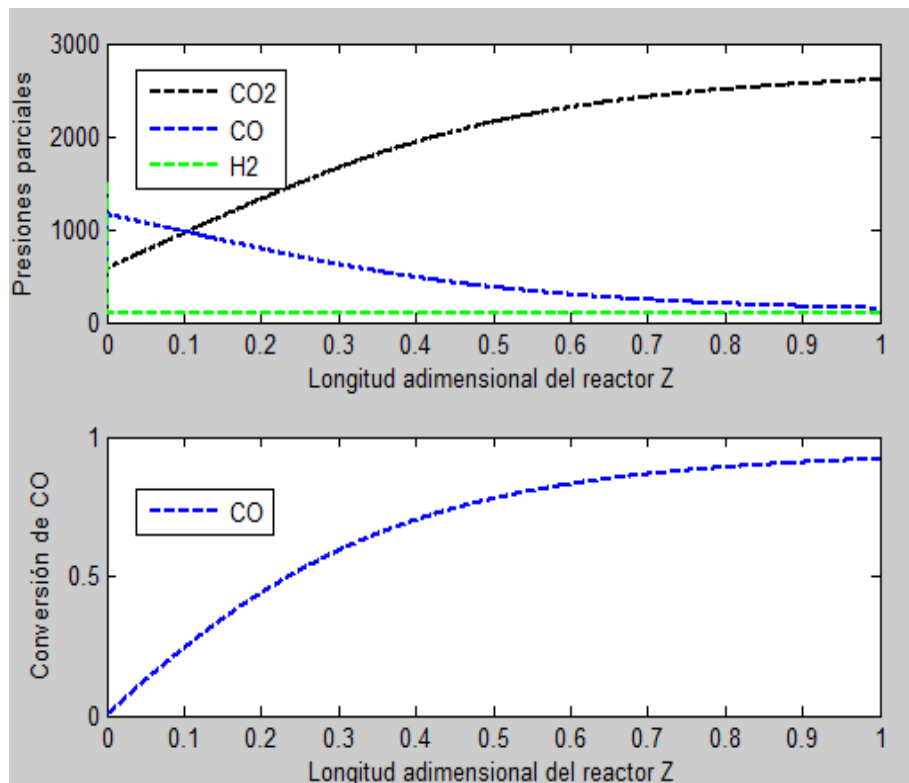


Figura 6.9

6.5.3. Influencia del número adimensional Damköhler

El número adimensional Damköhler (Da), es un parámetro muy importante que influye de manera notable en la evolución de las presiones parciales (en kPa) de CO , H_2 y CO_2 ; y en la conversión de CO a CO_2 del reactor de membrana.

Los datos utilizados para el estudio de la evolución de los dos tipos de mezclas a lo largo del reactor en función de Da son:

$$T_f = 280 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P_t = 1500 \text{ kPa}$$

$$P_{perm} = 100 \text{ kPa}$$

Y el resto de parámetros calculados anteriormente durante el proceso de solución del balance de masa.

El número adimensional Damkhöler es vital para el correcto diseño del reactor ya que relaciona los tiempos característicos de la dinámica de fluidos y de la reacción, definiendo así el grado de separación de hidrógeno y la velocidad de reacción.

Como se ha visto con anterioridad, un $Da < 1$ conlleva una velocidad de flujo en la zona de reacción baja y como consecuencia, el tiempo de residencia de los compuestos es muy alta y no se consigue separar todo el hidrógeno producido durante el proceso.

Por otro lado un $Da > 1$ significa velocidad de flujo alta en el lado de la reacción y todo el hidrógeno es producido y separado en un intervalo de espacio corto inutilizando parte del reactor.

Un $Da = 1$ implica un diseño adecuado del reactor.

Para poder reflejar el comportamiento de nuestro modelo en función del número Da se presentan dos casos diferentes para las dos composiciones que están siendo analizadas en este apartado.

Mezcla 1

En la figura 6.10 se aplica al modelo un $Da = 0,7$ y en la figura 6.11 un $Da = 1,3$, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) nulo.

Las gráficas muestran que la cantidad de CO_2 convertida al final del reactor es mayor para un $Da = 1,3$ ya que su presión parcial es mayor respecto a un $Da = 0,7$. Además el porcentaje de conversión del CO para este último no alcanza el 60% (para un $Da = 1,3$ la conversión supera el 80%). El motivo el mismo que antes, para un $Da < 1$ la reacción no se lleva a cabo por completo cuando los componentes han alcanzado el final del reactor y por ello menos H_2 y CO_2 hay en el reactor frente a un $Da > 1$.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

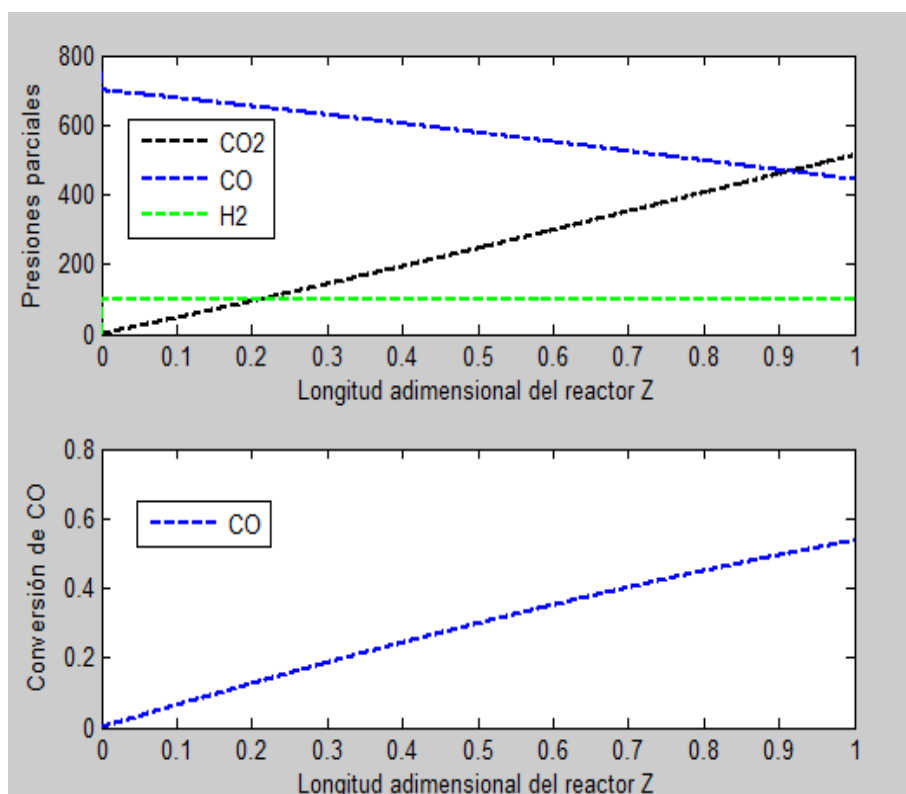


Figura 6.10

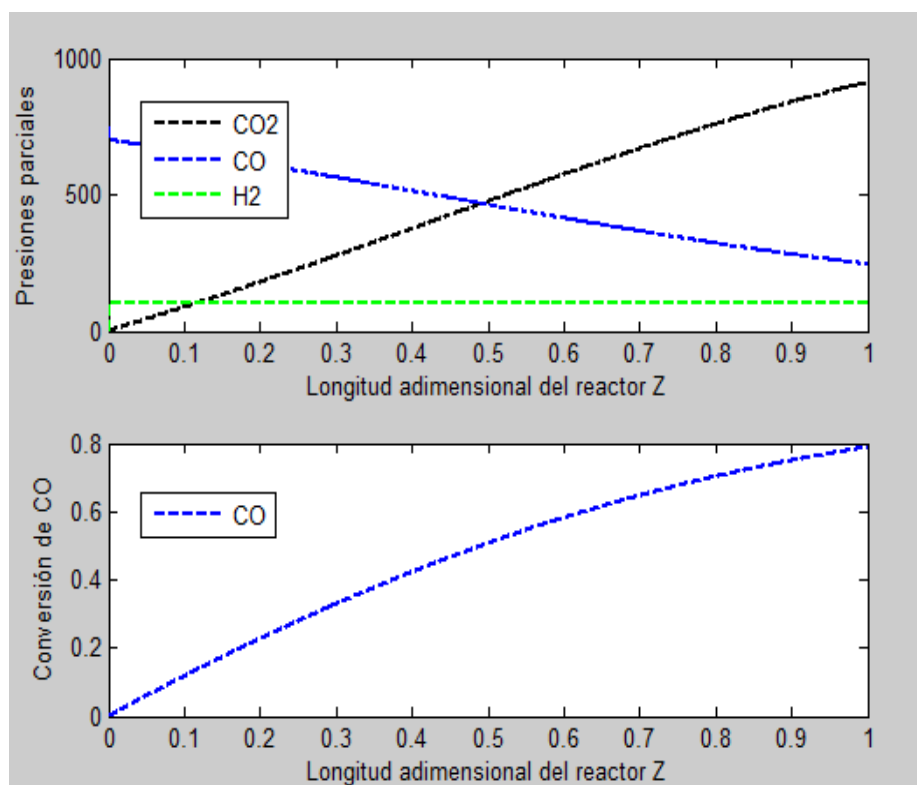


Figura 6.11

Mezcla 2

En la figura 6.12 se aplica al modelo un $Da=0,7$ y en la figura 6.13 un $Da=1,3$, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) distinto de cero.

La evolución de las presiones parciales de la mezcla 2 es igual que para la mezcla 1 ya que el número adimensional Da es independiente de la composición empleada durante el proceso. De esta manera, la velocidad de reacción y la conversión de CO es inferior para un $Da=0,7$ respecto a un $Da=1,3$.

Si se comparan las dos mezclas, para un $Da=0,7$ el grado de conversión de CO es muy superior para la mezcla 1 (cercano al 60%) frente a la mezcla 2 (cercano al 80%) debido a la presencia de H_2 y CO_2 en la entrada del reactor. Sin embargo, la diferencia de conversión de CO entre la mezcla 1 y 2 para un $Da=1,3$ es prácticamente nula (las dos mezclas están en torno a un 90% de conversión) debido a las altas velocidades de flujo de reacción que provocan una alta tasa de separación del H_2 en la primera parte del reactor.

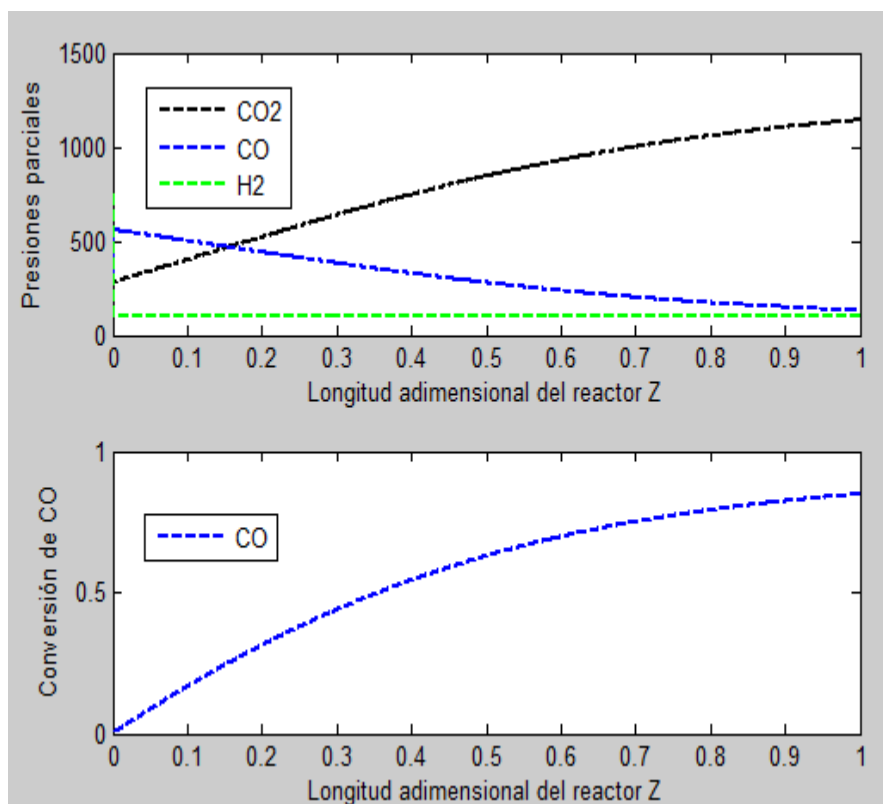


Figura 6.12

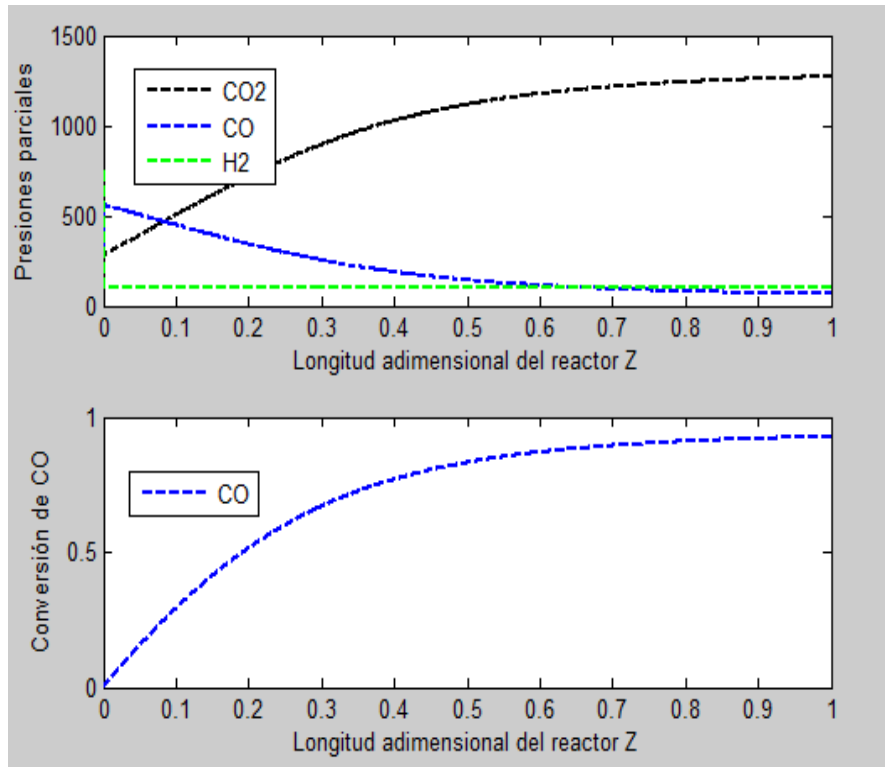


Figura 6.13

6.5.4. Influencia de la presión en la zona de permeación de hidrógeno

La presión en la zona del hidrógeno separado es el último parámetro empleado para analizarla evolución de las presiones parciales (en kPa) de CO , H_2 y CO_2 ; y la conversión de CO a CO_2 en el reactor.

Los datos utilizados para el estudio de la evolución de los dos tipos de mezclas a lo largo del reactor en función de Da son:

$$T_f = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_t = 1500\text{ kPa}$$

$$Da = 1$$

Y el resto de parámetros calculados anteriormente durante el proceso de solución del balance de masa.

La diferencia de presiones entre los dos lados de la membrana es un factor que decanta de forma significativa la tasa de separación del hidrógeno en el reactor, así como el rendimiento de la reacción. La presión en la zona del hidrógeno permeado permanece constante por lo que es muy importante fijar un valor adecuado para optimizar el comportamiento del modelo.

Finalmente 2 casos con P_{perm} distintos para cada mezcla son objeto de estudio.

Mezcla 1

En la figura 6.14 se aplica al modelo una $P_{\text{perm}}=50$ kPa y en la figura 6.15 una $P_{\text{perm}}=200$ kPa, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) nulo.

La diferencia de presiones es mayor entre ambos lados de la membrana cuando la presión empleada en la zona del H_2 separado es 50 kPa, y por tanto, la conversión de CO y la cantidad de CO_2 y H_2 producido al final del reactor es mayor con una presión de 200 kPa.

La presión parcial del H_2 permanece constante y con el mismo valor que P_{perm} a lo largo de todo el reactor para los dos casos.

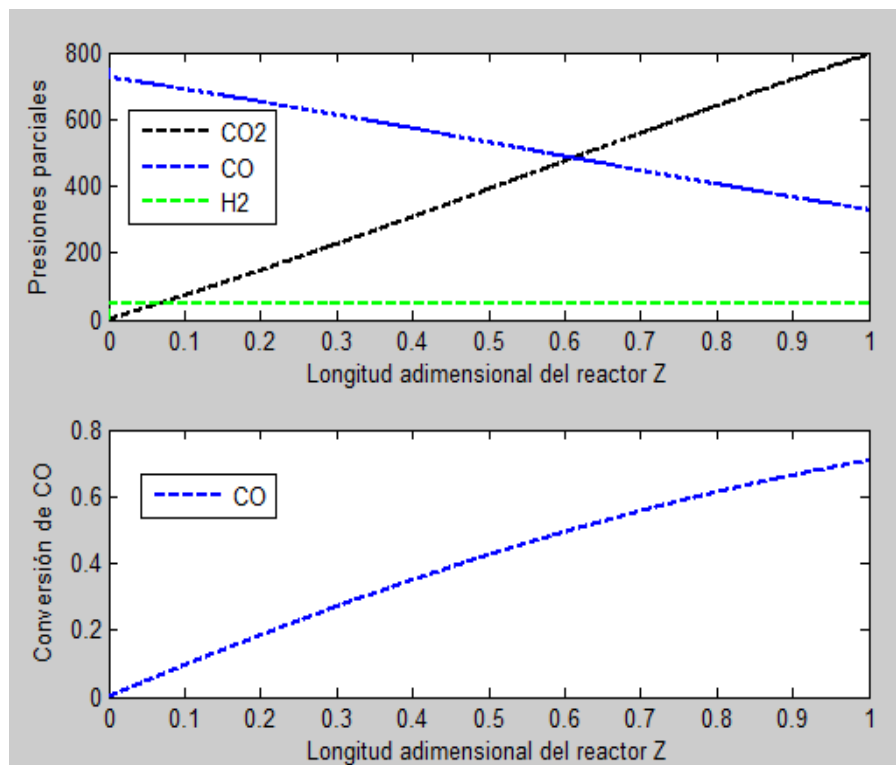


Figura 6.14

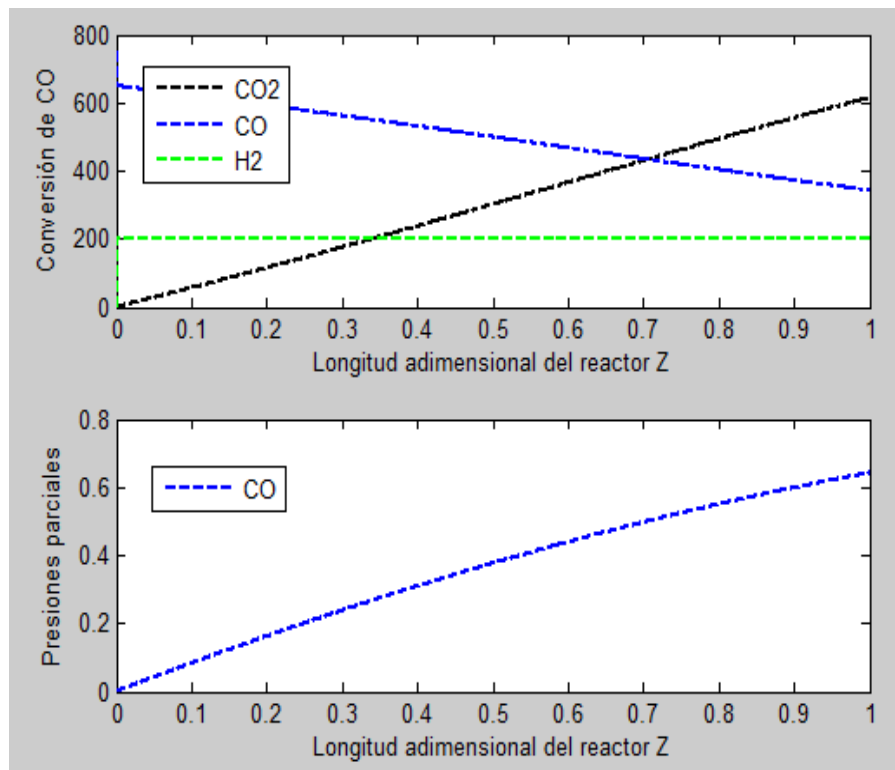


Figura 6.15

Mezcla 2

En la figura 6.16 se aplica al modelo una $P_{\text{perm}}=50$ kPa y en la figura 6.17 una $P_{\text{perm}}=200$ kPa, con flujo de alimentación de los productos de la reacción (H_2 y CO_2) distinto de cero.

La diferencia de presiones influye de igual manera para las dos mezclas, por lo que otra vez se obtendrán mejores resultados para una $P_{\text{perm}}=50$ kPa.

Y para la mezcla 2, la conversión de CO también es superior para las dos presiones P_{perm} respecto a la mezcla 1 gracias a la presencia inicial de los productos H_2 y CO_2 .

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

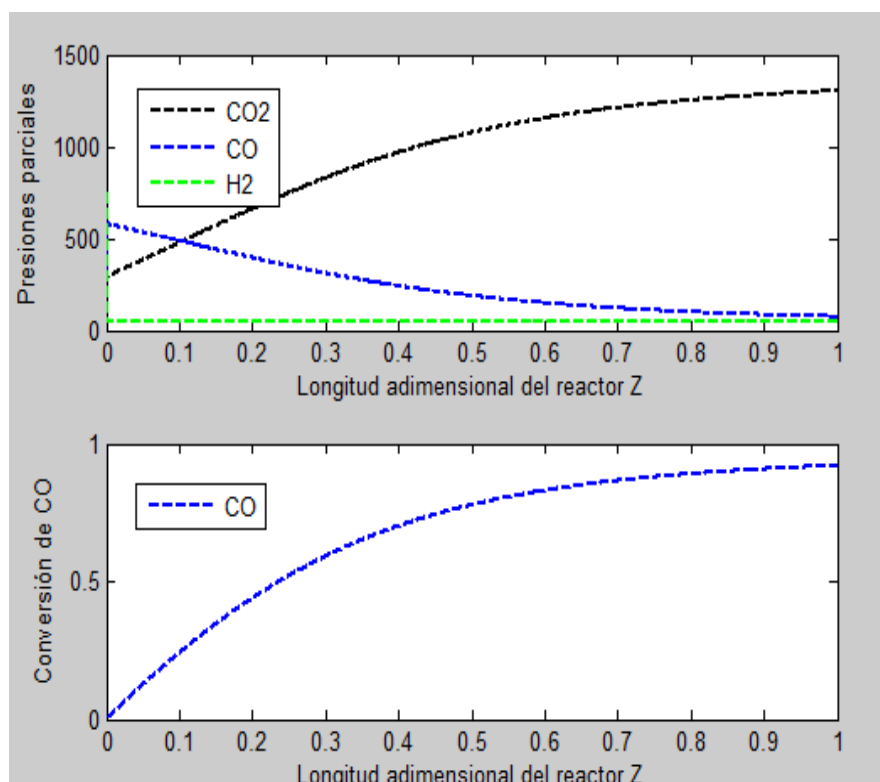


Figura 6.16

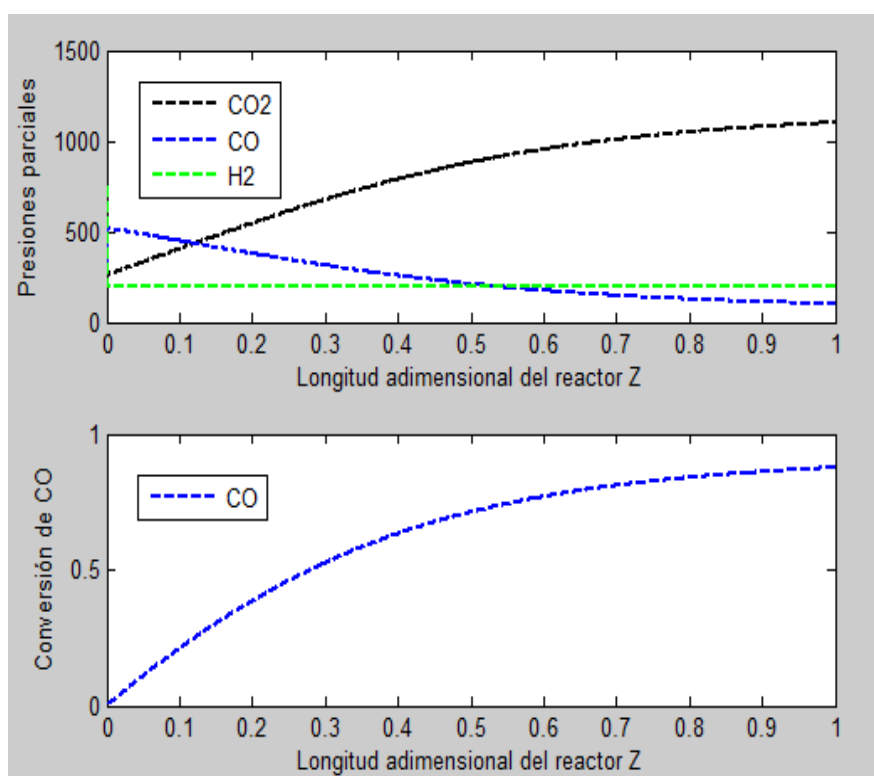


Figura 6.17

6.6. CONCLUSIONES DEL BALANCE DE MASA

En los apartados anteriores se ha visto la repercusión que tiene cada uno de los parámetros de operación estudiados sobre la composición de los gases y el rendimiento de conversión de CO a CO₂, totalmente ligado a la generación de hidrógeno en el WGSR.

Uno de los puntos más evidentes que se puede sacar en claro del análisis del balance de masa es el rendimiento superior de la reacción desplazamiento gas-agua de la composición 2 respecto a la 1. Como ya se ha explicado, esto se debe fundamentalmente a la presencia de H₂ y CO₂ en la entrada de los gases al reactor, lo que conlleva un desplazamiento más rápido de la reacción hacia la derecha obteniendo una conversión de CO más alta.

En cuanto a los parámetros de operación (que afectan de manera muy parecida a las dos mezclas) cabe destacar los siguientes puntos:

- Se ha comprobado que cuanto mayor es la **temperatura de horno (T_f)** mayor es la cantidad de CO₂ y H₂ generada. Sin embargo, el efecto negativo de reacciones exotérmicas a altas temperaturas sobre el rendimiento del reactor, no se puede contemplar en las gráficas realizadas durante el estudio, pero es un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de generar hidrógeno.

Por ello, se emplean T_f menores al límite superior permitido (320°C), para mantener un cierto margen de seguridad.

- En el caso de la **presión de alimentación (P_t)**, cuanto más elevado sea su valor mayor es la conversión de CO a CO₂ debido a una diferencia de presiones más alta entre los dos lados de la membrana de Pd-Ag. Presiones de alimentación muy bajas como la estudiada a 200 kPa, afectan seriamente al flujo de hidrógeno que atraviesa la membrana.

Por esto, es imprescindible mantener una P_t elevada, pero sin que la estabilidad de la membrana se vea perjudicada (valores en torno a 2.000 kPa).

- Para el **número adimensional Damkhöler (Da)**, es importante resaltar que es preferible un $Da > 1$ frente a un $Da < 1$ ya que en el primer caso la velocidad de reacción es más alta lo que implica que el CO es transformado a CO₂ con mayor rapidez. El inconveniente es que parte del reactor sería inútil, y por tanto habría una pérdida económica por el diseño inadecuado del reactor.

Como ya se ha explicado el valor óptimo de Da es 1, que garantiza una buena conversión de CO para un correcto diseño del reactor.

- En lo que se refiera a la **presión en la zona de permeación de hidrógeno** (P_{perm}), valores pequeños favorecerán la generación de H_2 , y en consecuencia, la generación de CO_2 también. La razón, la misma por la cuál es mejor una P_t elevada, porque la diferencia de presiones a ambos lados de la membrana es más alta favoreciendo el flujo de hidrógeno del lado de más presión al de menos presión y obteniendo mayores porcentajes de conversión.

6.7. BALANCE DE ENERGÍA

Como se ha mencionado con anterioridad, no se ha realizado un algoritmo para resolver el balance de energía dentro del reactor. Sin embargo, a continuación se lleva a cabo una breve descripción teórica de la evolución de temperaturas a lo largo del modelo a partir de los datos aportados en la referencia 19.

El balance de energía de la reacción adimensional es el siguiente:

$$-\sum(F_i * C_{pi}) * \frac{dT_r}{dz} + Da * R_{co} * (-\Delta H_{reacción}) + \frac{U_{carcasa} * A_{carcasa}}{f_{CO_{feed}}} (T_f - T_r) - \frac{U_{membrana} * A_{membrana}}{f_{CO_{feed}}} (T_r - T_p) = 0$$

[Ec-6.25]

El **primer término** $[\sum(F_i * C_{pi}) * \frac{dT_r}{dz}]$ del balance de energía representa el flujo convectivo de energía a lo largo del reactor.

El **segundo término** $[Da * R_{co} * (-\Delta H_{reacción})]$ del balance de masa representa la producción de calor debido a la reacción química.

El valor de la entalpía de la reacción exotérmica de desplazamiento gas-agua es:

$$\Delta H_{reacción} = -41 \text{ kJ/mol}$$

El **tercer término** $[\frac{U_{carcasa} * A_{carcasa}}{f_{CO_{feed}}} (T_f - T_r)]$ del balance de masa representa el intercambio de calor entre el horno y el tubo exterior donde tiene lugar la reacción.

Este valor depende fundamentalmente de la capa cercana al acero inoxidable de la carcasa del reactor.

El coeficiente global de transferencia de calor, [ref 19] usado es:

$$U_{carcasa} = 227 \text{ W/m}^2\text{K}$$

El área de la carcasa del reactor es:

$$A_{carcasa} = \pi * d_{si} * L \quad [Ec-6.26]$$

El cuarto término $\left[\frac{U_{membrana} * A_{membrana}}{fco_{feed}} (Tr - Tp) \right]$ del balance de masa representa el intercambio de calor entre el tubo exterior y el tubo interior, donde se encuentra el hidrógeno separado por la membrana de Pd-Ag.

En este caso, la mayor resistencia a la transferencia de calor que hay es el soporte de la membrana.

Un coeficiente global de transferencia de calor similar al del acero oxidado es utilizado:

$$U_{membrana} = 200 \text{ W/m}^2\text{K}$$

El área de la membrana fue calculada anteriormente para el cálculo del balance de masa.

Para hallar la temperatura del H₂ separado a lo largo de todo el reactor (Tr), se aplica el balance de energía en el tubo interior:

$$-\sum (Fi * Cpi) * \frac{dT_p}{dz} + \frac{U_{membrana} * A_{membrana}}{fco_{feed}} (Tr - Tp) + \frac{A_{membrana}}{fco_{feed}} * J_{H_2 \text{ Sievert}} * (\Delta H_{reacción} - \Delta H_{permeación}) = 0$$

[Ec-6.27]

El último término de este balance, solo supone un 5% del intercambio de calor total.

6.8. RESULTADOS DEL BALANCE DE ENERGÍA

En las figuras 6.18 y 6.19, [ref 19] se muestran la evolución de la temperatura de los gases a lo largo del reactor, para las dos mezclas, y con diferentes presiones de alimentación.

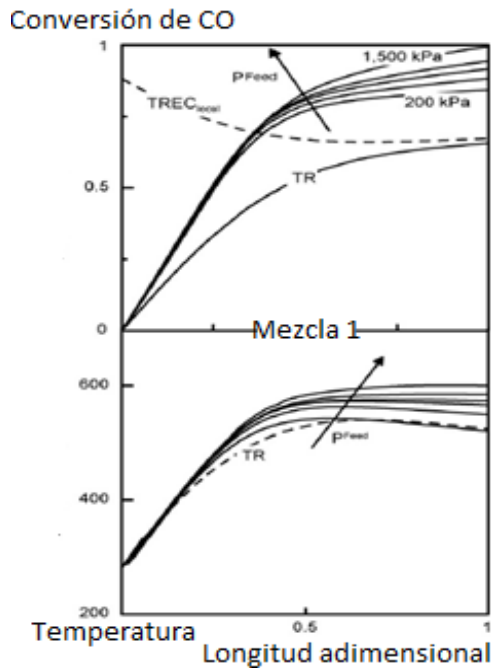


Figura-6.18, adaptado [ref 19]

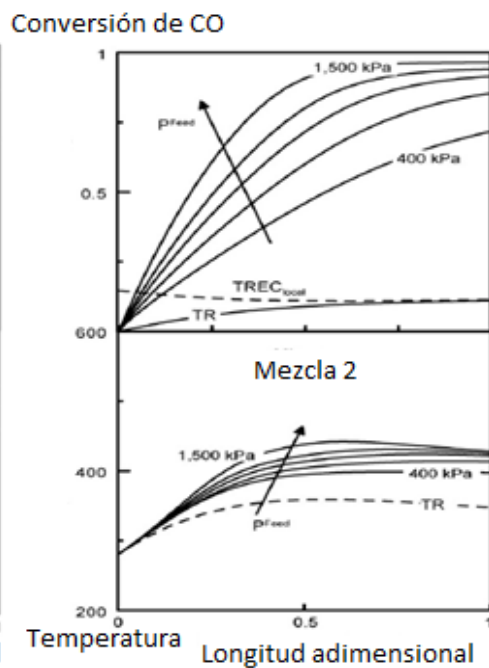


Figura-6.19, adaptado [ref 19]

El perfil de temperaturas TR se corresponde a la evolución de la temperatura de la mezcla de los gases de un reactor convencional sin membrana, cuyo rendimiento de conversión es menor debido a la ayuda adicional que presenta la separación de H_2 para los reactores de membrana, desplazando el equilibrio de conversión a valores más altos.

La evolución de la temperatura de los gases y la conversión de CO, están totalmente ligadas para las dos mezclas.

Como se observa en las figuras 6.18 y 6.19, durante la primera parte del reactor, la temperatura crece de manera continua hasta que llega un punto a partir del cual la temperatura empieza a disminuir.

El aumento de la temperatura dentro del reactor es debido al efecto positivo de la producción de calor de la reacción respecto al intercambio de calor de la zona de reacción con las otras partes del reactor y el exterior.

La disminución de la temperatura está relacionada con un mayor intercambio de calor del reactor frente al calor generado por la reacción.

La temperatura se reduce cuando la conversión de CO tiende a una meseta, es decir, cuando gran parte del CO ha sido convertido en CO_2 , de tal forma que la energía aportada por la reacción disminuye de manera notable y el intercambio de calor es superior.

6.9. CONCLUSIONES DEL BALANCE DE ENERGÍA

Observando el balance de energía, se puede determinar el punto del reactor donde la temperatura de los gases es máxima. Normalmente, este punto se encuentra a la mitad de la longitud del reactor, lugar donde la energía liberada por la reacción de desplazamiento gas-agua y el intercambio de calor de la zona de reacción con las demás partes del reactor y el exterior se iguala y la temperatura de los gases empieza a disminuir.

Determinar la ubicación de este punto es importante a la hora del diseño del modelo ya que hay tener en cuenta la temperatura máxima que pueden soportar los materiales del reactor y observar si hay partes del modelo donde el perfil de temperaturas es superior a esta temperatura. Además, también hay que tener en cuenta que las propiedades del catalizador y de la membrana se ven perjudicadas a partir de cierta temperatura.

6.10 COMPARATIVA CON ELCOGAS

La principal ventaja que ofrece el reactor de membrana estudiado respecto al sistema que utiliza ELCOGAS para producir hidrógeno, es que en el primer caso todo el proceso de obtención y purificación de hidrógeno se realiza en una misma unidad, mientras que para el segundo caso son necesarias tres unidades de operación (WGSR, separador de CO₂ y PSA).

El porcentaje de separación del H₂ y del CO₂ es incluso más alto para el reactor de membrana que el sistema de ELCOGAS, obteniendo además hidrógeno de alta pureza para el primer caso. Sin embargo, para el segundo caso, el hidrógeno obtenido después del separador de CO₂ tiene una pureza aproximada del 80%, por lo que es necesario el empleo del PSA.

El nivel de conversión de CO también puede llegar a ser más elevado en el caso del reactor de membrana, si sus parámetros de operación están bien optimizados, llegando a alcanzar conversiones superiores al 90%.

Y también hay que tener en cuenta que el reactor de membrana resulta mucho más económico respecto al sistema integrado en la planta de ELCOGAS, dado que solo se emplea una unidad para producir H₂ y CO₂.

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

El principal inconveniente del reactor de membrana estudiado, es su baja capacidad de operación frente a la carga capaz de operar por ELCOGAS. Se producen 2 toneladas de hidrógeno al día, mientras que el nivel de producción de H_2 del reactor de membrana es bastante más inferior.

7. EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA

La finalidad de este capítulo es proporcionar una estimación de los costes relacionados con la unidad de producción y separación de hidrógeno, del modelo estudiado en el anterior apartado, aplicado a una central térmica IGCC diseñada para un flujo volumétrico de 5,24 m³/h de hidrógeno, [ref 22].

Los costes que se evalúan son los relacionados con la inversión inicial de los dispositivos empleados para la obtención de hidrógeno, y los costes anuales relacionados con la operación del reactor de membrana, el Pressure Swing Adsorption (PSA) y demás partes del sistema.

Es importante advertir que el coste de inversión total calculado en este capítulo, es una cifra aproximada a la real, ya que el estudio económico del proceso incluye también la utilización de reformado gas natural para la generación de hidrógeno.

7.1. COSTE DE INVERSIÓN

Los costes de inversión se dividen en los costes de cada uno de los equipos, y los costes de su instalación en una planta IGCC con sistema de obtención hidrógeno. Para el cálculo se tienen en cuenta: los módulos de operación principales del sistema, la membrana de Pd-Ag, el PSA y el compresor de hidrógeno.

7.1.1. Coste de equipos

Los costes de los equipos han sido obtenidos de la ref [22], y son los siguientes:

Los componentes principales del sistema de generación de hidrógeno incorporado a una central térmica IGCC son: reactor de acero inoxidable, donde tiene lugar la reacción; bombas y compresores; intercambiadores de calor y sistema de tuberías que conectan a todos los equipos encargados de la obtención de hidrógeno.

$$\text{Coste de equipos principales} = 34.825,14 \$$$

La membrana de Pd-Ag empleada en el reactor de membrana para la separación de hidrógeno.

$$\text{Coste de la membrana} = A_{\text{memb}} * 5.382 \$/\text{m}^2 = 84,54 \$$$

El **Pressure Swing Adsorption (PSA)**, encargado de la purificación del hidrógeno obtenido hasta alcanzar una pureza del 99,99%, eliminando las posibles impurezas del gas de barrido presentes en la corriente de hidrógeno.

$$\text{Coste del PSA} = 2.939,21 \$$$

El **compresor de hidrógeno** cuya función es proporcionar la presión correcta para el almacenaje y empleo posterior del hidrógeno a nivel industrial:

$$\text{Coste del compresor de hidrógeno} = 4.134,30 \$$$

Finalmente el coste de equipos es la suma de los calculados anteriormente:

$$\text{Coste total de equipos} = 41.983,19 \$$$

Añadiendo instrumentación (10%), impuestos (3%) y transporte (5%), finalmente tenemos:

$$\text{Coste total de equipos} = 41.983,19 * (1 + 0,1 + 0,03 + 0,05) = 49.540,16 \$$$

Por último, convertimos el coste total en euros y el resultado final es:

$$\text{Coste total de equipos} = 49.540,16 / 1,13 = 43.840,85 €$$

7.1.2. Coste de instalación

Los costes de instalación se pueden estimar como un 120% de los costes totales de los equipos:

$$\text{Coste de instalación} = 43.840,85 * 1,20 = 52.609,02 €$$

7.1.3. Coste de inversión total

Finalmente el coste de inversión total para incluir la unidad de generación de hidrógeno en una central IGCC es la suma de los costes de equipos más los costes de instalación:

$$\text{Coste de inversión total} = 43.840,85 \text{ €} + 52.609,02 \text{ €} = 96.449,87 \text{ €}$$

7.2. COSTE ANUAL

Los costes anuales son aquellos relacionados con la operación de los equipos, como la mano de obra, mantenimiento, electricidad, cargos administrativos, tasas, seguros, etc:

Coste de operación y mantenimiento: su valor anual es aproximadamente el 5% del capital de inversión total. Se incluyen el tiempo de operación de los operarios; los recambios de los sistemas de desulfuración y del catalizador del reactor; y el mantenimiento de las bombas, compresores, intercambiadores de calor y válvulas.

$$\text{Coste de operación y mantenimiento} = 96.449,87 * 0,05 = 4.822,49 \text{ €/año}$$

Coste de la electricidad: se calcula a partir de la potencia total necesaria para hacer funcionar el sistema (1,97 kW), el precio de la electricidad (0,11 €/kWh) y la cantidad de horas de operación al año (8000 horas aproximadamente).

$$\text{Coste de la electricidad} = 1,97 \text{ kW} * 0,11 \text{ €/kWh} * 8000 \text{ h} = 1.733,6 \text{ €/año}$$

Coste de recuperación de capital: precio anual necesario para recuperar la inversión realizada.

$$\text{Coste de recuperación de capital} = 5.623,22 \text{ €/año}$$

Cargos administrativos: 2% del capital de inversión total.

$$\text{Cargos administrativos} = 96.449,87 * 0,02 = 1.928,99 \text{ €/año}$$

Contribución territorial: 1% del capital de inversión total.

$$\text{Contribución territorial} = 96.449,87 * 0,01 = 964,50 \text{ €/año}$$

Seguro: 3% del capital de inversión total.

$$\text{Seguro} = 96.449,87 * 0,03 = 2.893,50 \text{ €/año}$$

Costes generales: incluyen costes como pagas extra, vacaciones, Seguridad Social, y otros factores relacionados con la planta. Estos costes generales se estiman como el 60% de los costes totales de trabajo y mantenimiento.

$$\text{Costes generales} = 4.822,49 * 0,6 = 2893,49 \text{ €/año}$$

Coste anual total: es la suma de todos los costes calculados anteriormente.

$\text{Coste anual total} = 20.859,79 \text{ €/año}$
--

8. CONCLUSIÓN

Del análisis realizado sobre las posibilidades de utilizar un reactor de membrana en el WGSR de plantas de ciclo combinado con gasificación integrada se concluye el buen rendimiento de conversión de CO a CO₂ (por encima del 80%), para una posible captura de CO₂ a posteriori, y una gran recuperación de hidrógeno a través de la membrana.

Sin embargo, a pesar de que esta tecnología ha demostrado su gran potencial para la producción de H₂ y CO₂ en un mismo equipo, todavía no ha sido desarrollada a nivel industrial y no hay apenas investigaciones realizadas respecto a este tema, lo que convierte a los reactores de membrana en una tecnología cara a la hora de obtener hidrógeno.

Aun así, la importancia del hidrógeno cada vez va siendo mayor, y tecnologías que permiten generar energía a partir de combustibles fósiles de forma limpia y con producción de hidrógeno conjunta toman un especial interés para un futuro cercano.

El hecho de emplear reactores catalíticos de membrana, no solo proporciona rendimientos de conversión de CO más altos, sino que además permite ahorrar espacio al desempeñar varias funciones en un solo equipo y aumenta la integración y sostenibilidad de toda la planta.

Además hay que tener en cuenta que los reactores de membrana no solo se emplean para la reacción de desplazamiento gas-agua, sino que tienen aplicación en un gran número de reacciones químicas a nivel industrial, lo que puede facilitar su comercialización.

Estos motivos son los que convierten a los reactores de membrana en una opción preferente a la hora de optimizar la producción de hidrógeno, penalizando al mínimo la generación de energía en centrales térmicas de gasificación integrada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAMERS, H.P., GALLUCI, F., COBDEN, P.D., KIMBALL, E. and VAN SINT ANNALAND, M., 2014. CLC in packed beds using syngas and CuO/Al₂O₃: *Model description and experimental validation*.
2. CHIESA, P., CONSONNI, S., KREUTZ, T. and WILLIAMS, R., 2004. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. *Part A: Performance and emissions*.
3. CONSONNI, S. and VIGANÒ, F., 2004. Decarbonized hydrogen and electricity from natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 701 – 718.
4. FARSI, M. and JAHANMIRI, A., 2013. Dynamic modeling and operability analysis of a dual-membrane fixed bed reactor to produce methanol considering catalyst deactivation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jiec>.
5. <http://www.elcogas.es>.
6. CASERO, P., COCA LLANO, P., GARCÍA PEÑA, F. and HERVÁS, N., 2013. CO₂ emissions reduction technologies in IGCC: *ELCOGAS's experiences in the field*.
7. HUANG, Y., REZVANI, S., McILVEEN-WRIGHT, D., HEWITT, N., MINCHENER, A. and MONDOL, J., 2009. Techno-economic assessment of pulverized coal boilers and IGCC power plants with CO₂ capture.
8. BREault, R.W., 2010. Gasification Processes Old and New: *A Basic Review of the Major Technologies*.
9. FIERRO, J.L.G. El hidrógeno: metodologías de producción. *Cuadernos de la fundación general CSIC. Edición digital*. Num. 06 LYCHNOS.
10. BABITA, K., SRIDHAR, S. and RAGHAVAN, K.V., 2011. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGS - *Review of their status, challenges and opportunities*. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY. journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/he>.
11. GUERRA, S.G., VÁZQUEZ-ROMÁN, R. and RODRÍGUEZ-TORAL, M.A., 2005. Simulation of Combined Cycle Cogeneration Plants using ASPEN®. *Información Tecnológica-Vol.16 N°1-2005*, págs.: 42-49.

12. NOBUO, N., KEISUKE, S., TOMOKO, S., SATOSHI, D. and FUMIHIKO, N., 2013. Near-zero-emission IGCC Power Plant Technology. *Hitachi Review* Vol. 62 (2013), No.1.
13. <http://www.endesa.es>.
14. <http://web.ing.puc.cl>.
15. GALLUCCI, F., FERNANDEZ, E., CORENGIA, P. and ANNALAND, M.V.S., 2013. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*. Journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ces>.
16. GARCÍA, V.M., LLORCA I PIQUÉ, J., SERRA I PRAT, M. and RIERA I COLOMER, J. Modelado y Control de Reactores Catalíticos de producción de Hidrógeno para la Alimentación de Pilas de Combustible. *Universitat Politècnica de Catalunya*.
17. GUTIERREZ, M., ATANES, E. and CAMBRA, A. Ingeniería de la Reacción Química. Capítulo 1. *OPEN COURSE WARE*. Universidad Politécnica de Madrid.
18. MOLINA, R., 2013. Diseño de un sistema de captura de CO₂ mediante aminas en plantas de ciclo combinado con gasificación integrada de carbón. Universidad Carlos III de Madrid.
19. BRUNETTI, A., CARAVELLA, A., BARBIERI, G. and DRIOLI, E., 2007. Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor. Journal homepage: <http://www.sciencedirect.com>.
20. GIROLAMO, M., BRIANTI, M. and CONTE, M. 2011., Modified tubular reactor and process for effecting catalytic reactions involving thermal exchanges in which it is used US 20110213186 A1.
21. <http://www.repsol.com>.
22. ROSES, L., MANZOLINI, G., CAMPANARI, S., DE WIT, E. and WALTER, M., 2013. Techno-economic Assessment of Membrane Reactor Technologies for Pure Hydrogen Production for Fuel Cell Vehicle Fleets. *Energy&fuels*, article.
23. CAMPI, A. 2012. Renewable Energy for Rural Farmers. <https://albertcampi.wordpress.com>.
24. <http://jonathan-alba.blogspot.com.es>.

25. SAN MIGUEL, G., DUFOUR, J., CALLES, J.A. and BOTAS, J. A. LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO–2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. *Grupo de Ingeniería Química y Ambiental*. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos

GLOSARIO

ABREVIATURAS

ASU:	“Air Separation Unit”, unidad de fraccionamiento de aire
CAC:	Captura y Almacenamiento del CO ₂
EEPR:	“European Energy Programme for Recovery”, programa energético europeo para la restauración
GN:	Gas Natural
GNCC:	Gas Natural integrado en Ciclo Combinado
HRSG:	“Heat Recovery Steam Generator”, caldera de recuperación de calor de los gases de escape de la turbina de gas
HTS:	“High temperature shift”, reactor de cambio a alta temperatura
IEA:	“International Energy Agency”, agencia internacional de la energía
IGCC:	“Integrated Gasification Combined Cycle”, central de gasificación integrada en ciclo combinado
IPCC:	“Intergovernmental Panel on Climate change” grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático
LTS:	“Low temperature shift”, reactor de cambio a baja temperatura
MDEA:	Metildietanolamina
MITyC:	Ministerio de Ingeniería, Energía y Turismo
PSA:	“Pressure Swing Adsorption”, adsorción con presión oscilante
SET PLAN:	Plan Estratégico de las Tecnologías Energéticas
WGSR:	“Water Gas Shift Reaction”, reacción de gas de agua

VARIABLES

A_{carcasa}	área de la carcasa
A_{memb}	área de la membrana
A_r	área de la zona de reacción
$\Delta H_{\text{reacción}}$	entalpia de la reacción desplazamiento gas-agua
cp_i	calores específicos de cada compuesto
C	Constante
d_{mo}	diámetro exterior de la membrana
d_{si}	diámetro interior de la carcasa
e_m	espesor de la membrana
$F_{\text{CO_feed}}$	cantidad de flujo molar de alimentación de CO
$F_{\text{H}_2\text{_sweep}}$	cantidad de flujo molar de gas de barrido de H_2
f_i	cantidad de flujo molar de cada compuesto
f_t	cantidad de flujo molar total
F_i	cantidad de flujo molar adimensional de cada compuesto
F_t	cantidad de flujo molar adimensional total
$J_{\text{H}_2\text{Sievert}}$	Parámetro de penetración de Sievert en membranas
K_{eq}	constante de equilibrio de la reacción química de desplazamiento gas-agua
L	longitud total del reactor
Pe_0	Parámetro de penetración de la membrana Pd-Ag
$P_{\text{H}_2\text{react}}$	presión parcial del H_2 en la zona del reactor
P_{perm}	presión parcial del H_2 en la zona de permeación
P_i	presión parcial de cada compuesto
P_t	presión total de los gases de la reacción

Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada

r_{co}	ratio de la ecuación cinética de la reacción desplazamiento gas-agua
$r_{co_z=0}$	ratio de la ecuación cinética de la reacción desplazamiento gas-agua al inicio del reactor
R_{co}	ratio de la ecuación cinética de la reacción desplazamiento gas-agua Adimensional
T_f	temperatura de horno
T_p	temperatura del hidrógeno separado por la membrana
T_r	temperatura de reacción
$U_{carcasa}$	coeficiente global térmico de la carcasa
$U_{membrana}$	coeficiente global térmico de la membrana
V_i	velocidad de la reacción
V_r	volumen de la zona de reacción
X_i	fracción molar de cada compuesto
y_1	hidrógeno separado por la membrana Pd-Ag
y_2	hidrógeno separado por la membrana Pd-Ag más el hidrógeno contenido en el gas de barrido
Y	fracción de y_1 e y_2 para calcular la presión parcial de hidrógeno Separado por la membrana
z	longitud de reactor
Z	longitud de reactor adimensional